ZU KINETIK UND MECHANISMUS DER KATALYSE DES H_2O_2-ZERFALLS DURCH Fe-, Co-, Ni- UND Cu-KOMPLEXE

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Peter Waldmeier
aus Basel

1969

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546026_0047

ZU KINETIK UND MECHANISMUS DER KATALYSE DES H_2O_2-ZERFALLS DURCH Fe-, Co-, Ni- UND Cu-KOMPLEXE

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Peter Waldmeier
aus Basel

Teningen/Baden 1970
Heinrich Blum – Offsetdruck

Genehmigt von der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der Herren

Prof. Dr. S. Fallab

und

PD Dr. H. Sigel

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Basel, den 25. November 1969

Prof. Dr. H. Nüesch
Dekan

INHALTSVERZEICHNIS.

1.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
1.1	Die katalytische Aktivität von Cu^{II}-Komplexen mit vierzähnigen Liganden	1
1.2	Zur katalytischen Aktivität von Fe^{III}-, Co^{II}-, Co^{III}- und Ni^{II}-Komplexen	6
2.	KATALYTISCHE AKTIVITAET VERSCHIEDENER KOMPLEXE MIT VIERZAEHNIGEN LIGANDEN	12
2.1	Zum katalytischen Verhalten von vierfach besetzten Cu^{2+}-Komplexen	12
2.2	Vergleich der katalytischen Aktivität verschiedener MePTS-Komplexe	18
3.	KINETIK DER FePTS- UND CoPTS-H_2O_2-SYSTEME	22
3.1	Das Fe^{III}PTS-H_2O_2-System	22
3.2	Katalatisches Verhalten von Co^{II}PTS	56
3.3	Die katalytischen Eigenschaften von Co^{III}PTS.OH	62
4.	KINETIK DES Co^{III}-HAEMATOPORPHYRIN IX-H_2O_2-SYSTEMS	66
4.1	Katalytisches Verhalten von Co^{III}-Haematoporphyrin	66
4.2	Hemmung der Katalyse durch zusätzliche Liganden	84
5.	KINETIK DER KATALYSE DES H_2O_2-ZERFALLS DURCH VERWANDTE SYSTEME VON VITAMIN B_{12}	9o
5.1	Katalytisches Verhalten des Diaquocobinamids	91
5.2	Katalytisches Verhalten des Hydroxocobalamins	91
6.	KATALYTISCHE EIGENSCHAFTEN WEITERER Co^{III}-KOMPLEXE	98
6.1	Einfluss des pH auf die katalytische Aktivität von $CoHMCD^{3+}$	98
6.2	Einfluss des pH auf die katalytische Aktivität von $CoCyclam^{3+}$	98
7.	ZUR KATALYTISCHEN AKTIVITAET VON Ni^{II}-KOMPLEXEN	lol
7.1	Das Ni^{2+}-Aethylendiamin-H_2O_2-System	lo2
7.2	Kinetik des Ni^{2+}-2,2'-Bipyridyl-H_2O_2-Systems	111
7.3	Verhalten des Ni^{2+}-Imidazolylmethylamin- und des Ni^{2+}-Histamin-Systems	12o
8.	DISKUSSION UND AUSBLICK	124

9. EXPERIMENTELLER TEIL 13o
1o. ZUSAMMENFASSUNG 139
11. LITERATURVERZEICHNIS 143
12. CURRICULUM VITAE 147

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG.

1.1 Die katalytische Aktivität von Cu^{II}-Komplexen mit vierzähnigen Liganden.

Bei der systematischen Untersuchung des durch Cu^{2+}-Komplexe katalysierten H_2O_2-Zerfalls

$$2\ H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2\ H_2O$$

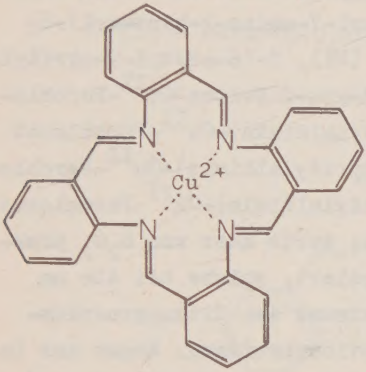
fanden Sigel, Müller und Erlenmeyer [1-3], dass Komplexe von Cu^{2+} mit zweizähnigen Liganden bereits im neutralen pH-Bereich, solche mit dreizähnigen Liganden erst im schwach alkalischen zu katalysieren beginnen. Cu^{2+}-Komplexe mit vierzähnigen Liganden erwiesen sich als katalytisch inaktiv. Ausser den von den genannten Autoren [1-3] untersuchten vierzähnigen Cu^{2+}-Komplexen erwiesen sich auch die folgenden - von andern Autoren geprüften - als katalytisch inaktiv: der Cu^{2+}-Phthalocyaninkomplex [4,5], mit Ovalbumin gekuppeltes Cu^{2+}-Phthalocyanindiazoniumsulfat bzw. das so gebildete Azoprotein [6], die Cu^{2+}-Komplexe mit Protoporphyrin und Mesoporphyrin [7] und mit Aethylendiamintetraacetat [8]. Die einzige Ausnahme von dieser Regel schien der Cu^{2+}-Komplex mit Phthalocyanintetrasulfonsäure [1,9,1o] zu sein.

Sigel und Müller [1] fanden, dass innerhalb der Reihe der zweizähnigen Chelate die katalytische Aktivität parallel mit der spektrochemischen Reihe verläuft; da diese ein Mass für die Ligandfeldstärke darstellt, bedeutet dies, dass Liganden mit hoher Ligandfeldstärke (z.B. aromatische Liganden wie 2,2'-Bipyridin) Cu^{2+} stärker aktivieren als Liganden mit kleiner Ligandfeldstärke wie z.B. Aethylendiamin. Da nun die Phthalocyanintetrasulfonsäure ein sehr starkes Ligandfeld - vergleichbar etwa mit demjenigen von Cyanidion [11] - verursacht, lag der Gedanke nahe, dass bei den vier-

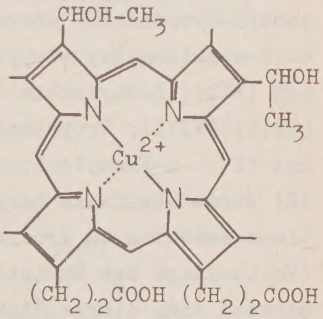
zähnigen Chelaten eine ähnliche Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Ligandfeldstärke bestehen könnte wie bei den zweizähnigen Komplexen. Die von Sigel und Müller [1] untersuchten vierzähnigen Komplexe hatten - mit Ausnahme des Phthalocyanintetrasulfonats - durchwegs Liganden, welche ein relativ schwaches Ligandfeld induzieren, so dass in Analogie zu den Ergebnissen bei Komplexen mit zweizähnigen Liganden die Arbeitshypothese aufgestellt werden konnte, dass vierzähnige Liganden, welche ein Ligandfeld von einer Stärke zwischen dem des Phthalocyanintetrasulfonates und den übrigen untersuchten Liganden induzieren, das Cu^{2+}-Ion möglicherweise ebenfalls aktivieren. Die Ueberprüfung dieser Hypothese bildet einen Teil der vorliegenden Dissertation.

Durch Verwendung geeigneter unterschiedlich gesättigter bzw. konjugierter Liganden gedachten wir Komplexe mit verschiedener Ligandfeldstärke herzustellen und zu untersuchen. In erster Linie kamen hierfür makrozyklische vierzähnige Liganden in Frage, da bei diesen die Gefahr der Verdrängung einer oder mehrerer Haftgruppen von ihrer Koordinationsstelle durch OOH^- oder H_2O_2 minimal ist. Die Zahl bekannter, strukturell genügend verschiedener makrozyklischer Liganden ist jedoch beschränkt, so dass uns nur verhältnismässig wenig Material zur Verfügung stand. Zudem erwies sich im Laufe der Arbeiten, dass sich zwei der gewählten Komplexe, nämlich Tetrabenzo-[b,f,j,n][1,5,9,13]-tetraazacyclohexadecan-Cu^{II}-Perchlorat, $CuTAAB(ClO_4)_2$ (I)[12], und Cu^{II}-Haematoporphyrin IX, CuHP (II), für unsere Untersuchung nicht eigneten. Ersteres ist in Wasser kaum löslich und löst sich auch in andern Lösungsmitteln schlecht. Letzteres flockt im stark sauren Milieu des Titanreagens, mit welchem die H_2O_2-Konzentrationsabnahme in der Reaktionslösung verfolgt wird, aus, wodurch eine kolorimetrische H_2O_2-Bestimmung verunmög-

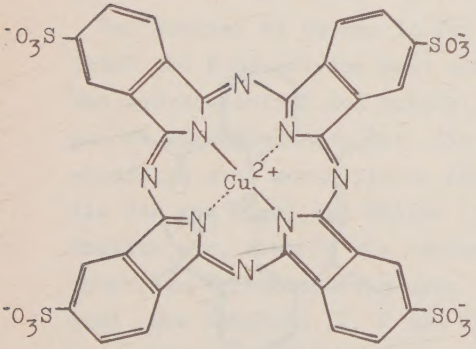
licht wird. So verblieben uns an makrozyklischen Liganden für unsere Untersuchung die bereits erwähnte Phthalocyanintetrasulfonsäure (III), 2,12-Dimethyl-3,7,11,17-tetraazabicyclo(11,3,1)heptadeca-1(17),2,11,13,15-pentaen (IV)[13] und 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (V).



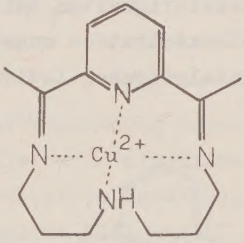
I = $CuTAAB(ClO_4)_2$



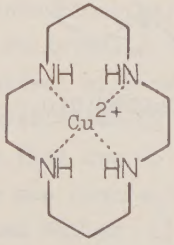
II = CuHP



III = CuPTS

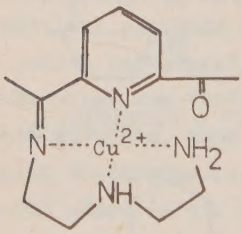


IV = $CuCR(ClO_4)_2$

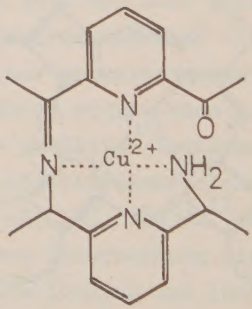


V = $CuCyclam(ClO_4)_2$

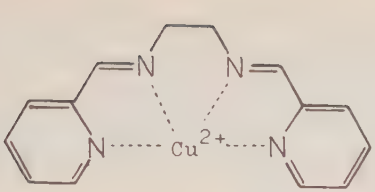
Da uns Untersuchungen an einem umfangreicheren Material erwünscht schienen, griffen wir trotz der erwähnten Gefahr einer teilweisen Verdrängung auf offenkettige vierzähnige Liganden zurück. Wir wählten dazu einige leicht darstellbare Verbindungen, welche sich strukturell genügend unterscheiden: 2-(2,5-diaza-1-methenyl-7-amino-2-heptenyl)-6-acetyl-Pyridin-Cu^{II}-Perchlorat (VI), 2-(6-acetyl-2-pyridyl)-4-(6-α-aminoaethyl-2-pyridyl)-3-aza-2-Penten-Cu^{II}-Perchlorat (VII), Aethylenbis-(2-pyridylaldimin)-Cu^{II}-Perchlorat [14,15](VIII), Propylenbis-(2-pyridylaldimin)-Cu^{II}-Perchlorat (IX). o-Phenylenbis-(2-pyridylaldimin)-Cu^{II}-Perchlorat (X) wurde ebenfalls hergestellt, wurde aber von H_2O_2 praktisch momentan zu Produkten oxydiert, welche bei 410 nm (Wellenlänge des Extinktionsmaximums des Titanperoxokomplexes) eine starke Eigenabsorption besitzen. Wegen der Labilität des Liganden gegenüber H_2O_2 und der dadurch bedingten Schwierigkeiten bei der experimentellen Verfolgung der H_2O_2-Konzentration mussten wir auf die weitere Untersuchung der katalytischen Aktivität dieses Komplexes verzichten.



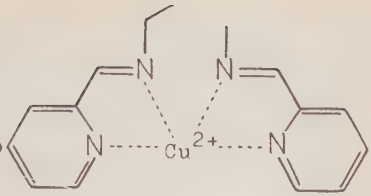
VI = $CuDPEN(ClO_4)_2$



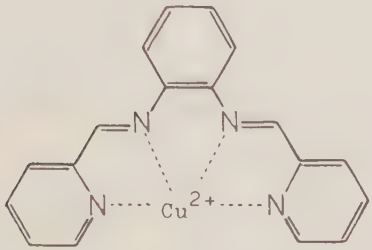
VII = $CuDPDP(ClO_4)_2$



VIII = $CuPEP(ClO_4)_2$



IX = $CuPPP(ClO_4)_2$



X = $CuPPheP(ClO_4)_2$

Der Komplex VI gewann in der Reaktionslösung unter dem Einfluss von H_2O_2 mit der Zeit eine kleine katalytische Aktivität, was wahrscheinlich auf partielle oxydative Zerstörung des Liganden zurückzuführen ist. Die Komplexe VIII und IX zeigten ebenfalls eine katalytische Aktivität, die etwas kleiner als die der von Sigel und Müller [1] untersuchten dreizähnigen Chelate war, weshalb wir annehmen, dass diese beiden Komplexe unter den Versuchsbedingungen nicht vollständig ausgebildet sind. Die Komplexe IV, V und VII erwiesen sich im ganzen untersuchten pH-Bereich von 6 - 11 als vollständig inaktiv.

Eine Ueberraschung erlebten wir im Fall des Cu^{II}-Phthalocyanintetrasulfonates (III). Stellte man nämlich diesen Komplex nicht nach der auch von Sigel und Müller [1] verwendeten Methode von Bernauer und Fallab [16] dar, sondern nach der neueren von Weber und Busch [17], so fand man im gesamten un-

tersuchten pH-Bereich keinerlei katalytische Aktivität mehr. Das nach Bernauer und Fallab hergestellte Präparat verlor seine Aktivität nach mehrmaliger Reinigung über Kationenaustauscher ebenfalls fast vollständig. Ueber CuPTS, CuCR-Perchlorat und CuCyclam-Perchlorat haben wir bereits berichtet [18].

Auf Grund dieser kurz skizzierten Resultate, welche im Kapitel "Ergebnisse" ausführlicher beschrieben werden, lässt sich nun schliessen, dass offenbar ganz allgemein vierfach koordinierte Cu^{2+}-Komplexe, wie von Sigel und Müller [1] postuliert, den H_2O_2-Abbau nicht katalysieren.

1.2 Zur katalytischen Aktivität von Fe^{III}-, Co^{II}-, Co^{III}- und Ni^{II}-Komplexen.

Nach der Abklärung der Verhältnisse bei den Cu^{II}-Komplexen interessierte uns nun im Zusammenhang mit der Kontroverse um die katalytische Aktivität des CuPTS ein Vergleich der Aktivitäten der Phthalocyanintetrasulfonate von Co^{II}, Ni^{II} und Cu^{II} sowie derjenigen von Fe^{III} und Co^{III}. Da Fukada [9] sowohl bei Co^{II}PTS und Ni^{II}PTS wie auch bei Cu^{II}-PTS geringe Aktivitäten gefunden hat, erschien es uns notwendig, auch Co^{II}PTS und Ni^{II}PTS einer nochmaligen Prüfung zu unterziehen. Während wir beim Ni^{II}PTS keine katalytische Aktivität feststellen konnten, erwies sich Co^{II}PTS als schwach aktiv.

Als weitere interessante Frage stellt sich diejenige nach dem Einfluss der Struktur eines Liganden auf die katalytische Aktivität eines Metallions bei vorgegebener räumlicher Anordnung im Komplex. Eine solche kann man z.B. mit Hilfe makrozyklischer vierzähniger Liganden festlegen, welche mit Metallen quadratisch planare Komplexe bilden, wobei wir uns für unsere Untersuchungen auf reine Stickstoffliganden beschränkten. Die Wahl der einzelnen Liganden hängt vom Zentralatom ab. Als letztere kamen von den zweiwertigen Ionen nur Ni und von den dreiwertigen Co in Frage. Von Cu^{II} wuss-

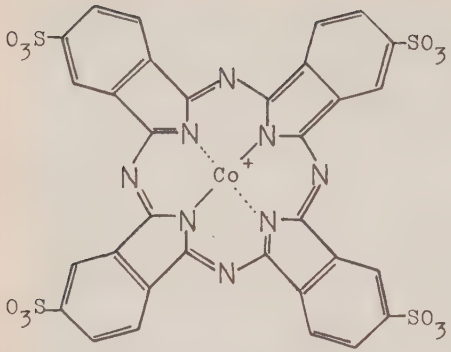
ten wir, dass vierfach besetzte Komplexe inaktiv sind, und Co^{II}-Komplexe werden in der Regel - mit Ausnahme z.B. von Co^{II}PTS - von Luftsauerstoff und von H_2O_2 zu Co^{III}-Komplexen oxydiert. Bei den dreiwertigen Metallionen schied Fe für diese Untersuchungen aus, weil die Darstellung makrozyklischer Fe^{III}-Komplexe mit gesättigten oder nicht stark ungesättigten Liganden bisher nicht gelungen ist. Deshalb arbeiteten wir zunächst mit Co^{III}-Komplexen.

Im allgemeinen sind Co^{III}-Komplexe inert, d.h. Ligandaustauschreaktionen verlaufen langsam. In diesem Falle ist nur eine geringe Katalyse der H_2O_2-Disproportionierung zu erwarten, weil "Absorption" des Substrats und "Desorption" der Produkte durch den Katalysator vermutlich langsam sein werden. Nun ist es aber bekannt, dass gewisse stark ungesättigte Liganden wie Porphyrine und verwandte Systeme den Charakter des Co^{III} derart verändern, dass die verbleibenden Koordinationsstellen in einem solchen Komplex nicht mehr inert sind [19, 20]. In diesen Fällen ist deshalb eine stärkere Aktivität zu erwarten. Diese Ueberlegungen führten zur Wahl der folgenden Co^{III}-Komplexe [1]) mit verschieden stark gesättigten cyclischen Stickstoff-Liganden: Strukturen XI-XV.

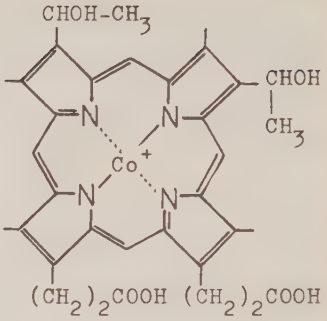
Um die katalytischen Eigenschaften dieser verschieden strukturierten Katalysatoren vergleichen zu können, waren detailliertere kinetische Untersuchungen notwendig. Aus letzteren waren zudem mögliche Reaktionsmechanismen zu erwarten. Ausserdem wurde versucht, die Dissoziations- oder Stabilitätskonstanten von Katalysator-Substrat-Addukten und die Geschwindigkeitskonstanten der jeweiligen Zerfallsschritte zu ermitteln.

Schliesslich untersuchten wir die katalytischen Eigenschaften einiger Ni^{II}-Komplexe, über welche es bis anhin nur wenige qualitative Untersuchungen gibt [21, 22]. Im

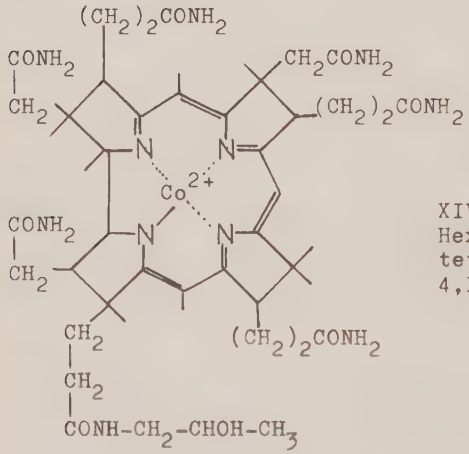
1) Auf spezielle Gründe der Wahl wird in den einzelnen Kapiteln eingegangen.



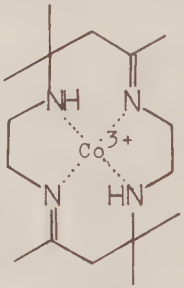
XI = Co^{III}PTS



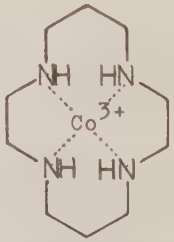
XII = Co^{III}-Haematoporphyrin IX = CoHP



XIII = Cobinamid

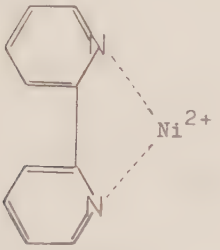


XIV = 5.7,7,12,14,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-4,11-dien-Co^{III} = $CoHMCD^{3+}$

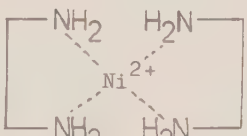


XV = 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-Co^{III} = $CoCyclam^{3+}$

Gegensatz zu den Co^{III}-Komplexen erschien es uns hier sinnvoll, die Kinetik der H_2O_2-Katalyse durch Komplexe mit einfachen Amin-Liganden zu untersuchen. Von diesen war bereits bekannt, dass sie den H_2O_2-Zerfall katalysieren [21]. Wir untersuchten die Kinetik des Ni-2,2'-Bipyridin- und des Ni-Aethylendiamin-Systems, wobei sich der 1:1-Komplex von Ni^{II} mit Bipyridin (XVI) und der 1:2-Komplex mit Aethylendiamin (XVII) als aktivste Katalysatoren erwiesen.



XVI = $NiBiPy^{2+}$

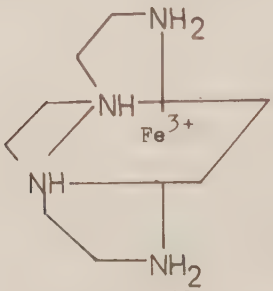


XVII = $Ni(en)_2^{2+}$

Es gelang uns, mögliche Mechanismen für die katalytische H_2O_2-Disproportionierung durch Fe^{III}PTS, Co^{II}PTS, Co^{III}-Haematoporphyrin IX, Diaquocobinamid, NiBipy $^{2+}$ und $Nien_2^{2+}$ vorzuschlagen. Dabei wurde klar, dass es im wesentlichen zwei verschiedene Reaktionstypen gibt. Beim ersten (FePTS, Co^{II}PTS, $NiBipy^{2+}$) erfolgt der geschwindkeitsbestimmende Schritt schon nach der Koordination einer H_2O_2- oder OOH^--Partikel. Die folgende Reaktion mit einem zweiten Molekül H_2O_2 ist schnell und offenbar - wenn man die Ergebnisse von Kremer [23] bei der katalytischen H_2O_2-Disproportionierung durchs Fe^{3+}-Ion, welche dasselbe Reaktionsschema befolgt, verallgemeinern darf - intermolekular. Beim zweiten Mechanismus (Co^{III}-Komplexe, $Nien_2^{2+}$) werden beide Substratpartikel vor dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt assoziiert und der Zerfallsschritt ist dann offenbar intramoleku-

lar. Innerhalb dieser beiden Reaktionstypen gibt es weitere kleinere Unterschiede; so haben wir z.B. festgestellt, dass im FePTS-System drei verschiedene Partikel zu einer H_2O_2-Disproportionierung führen können, nämlich $FePTS \cdot H_2O_2$, $FePTS \cdot OOH^-$ und $FePTS \cdot OOH^- \cdot H_2O_2$. Aehnliches gilt für die Co^{III}-Komplexe. Bei letzteren ist es auffallend, dass z.B. bei Co^{III}-Haematoporphyrin, wo nur an einer der beiden übriggebliebenen Koordinationsstellen Hydrolyse auftritt [19], in der zerfallenden Partikel nur ein H_2O_2 deprotoniert vorliegt, während z.B. beim Diaquocobinamid, wo es zwei Hydrolyseschritte gibt [20], sowohl ein Addukt bestehend aus OOH^-, H_2O_2 und Katalysator als auch - bei höheren pH-Werten überwiegend - ein solches aus zwei OOH^- und Katalysator gebildet wird.

Vergleiche des Mechanismus der FePTS-katalysierten H_2O_2-Disproportionierung mit dem der Haemin- [24, 25, 26, 27] und der Fe^{3+}-Ion-katalysierten [23] deuten an, dass für die Fe^{3+}-Katalysatoren möglicherweise ein allgemeingültiger Reaktionsweg existiert. Zum mindesten findet man bei allen eine ähnliche Kinetik. Allerdings lässt Kremer [23] die Möglichkeit offen, dass auch Fe^{3+} den von Wang [28] für den Fe^{III}-Triaethylentetramin (XVIII)- katalysierten H_2O_2-



XVIII = Fe^{III}-Triaethylentetramin

Zerfall vorgeschlagenen Reaktionsweg über ein zyklisches Peroxid-addukt befolgt. Dieser Reaktionsweg bedingt die

Verfügbarkeit zweier cis-ständiger Haftstellen am Zentralatom, was bei FePTS und Haemin ausgeschlossen erscheint. Kinetisch lässt es sich nicht unterscheiden, ob ein zyklisches Peroxydaddukt auftritt oder nicht; durch die Wahl von FePTS als Katalysator vereinfacht sich jedoch die Interpretation der Ergebnisse: der von Wang vorgeschlagene Reaktionsweg kommt hier nicht in Frage.

2. KATALYTISCHE AKTIVITAET VERSCHIEDENER KOMPLEXE MIT VIERZAEHNIGEN LIGANDEN.

2.1 Zum katalytischen Verhalten von vierfach besetzten Cu^{2+}-Komplexen.

Da das katalytische Verhalten von CuPTS im Gegensatz zu denjenigen der übrigen von uns untersuchten Cu^{2+}-Komplexe in der Literatur bereits wiederholt beschrieben wurde [1, 9, 1o] und wir uns mit diesen Arbeiten auseinanderzusetzen haben, seien im folgenden CuPTS und die übrigen Cu^{2+}-Komplexe getrennt behandelt.

2.1.1 Katalytisches Verhalten von CuPTS.

Ein nach [29] - vgl. auch [9] - hergestellter und nach [16] gereinigter Cu^{2+}PTS-Komplex (Präparat a) ergibt die in Fig. 2.1 wiedergegebene Kurve a, wenn man die Anfangsgeschwindigkeitskonstante k des H_2O_2-Zerfalls pseudoerster Ordnung in bezug auf H_2O_2[1)] gegen das pH aufträgt. Diese Kurve verläuft ähnlich wie die in [1] publizierte. Stellt man jedoch das CuPTS nach der neueren Methode von Weber und Busch [17] her (Präparat e), so findet man keine katalytische Aktivität mehr, d.h. es verhält sich so, wie es bei den anderen bisher untersuchten vierfach koordinierten Cu^{2+}-Komplexen gefunden wurde [1, 2].

Dieser Befund legt die Vermutung nahe, dass das nach [16, 29] hergestellte Präparat a noch Cu^{2+}-Komplexe mit freien Koordinationsstellen (vgl. z.B. [1, 2]), eventuell sogar freies Cu^{2+} enthält und dass die beobachtete Aktivität (Fig. 2.1, Kurve a) auf derartige Verunreinigungen zurückzuführen ist. Handelte es sich dabei z.B. um einen zweifach koordinierten Cu^{2+}-Komplex, so erklärt sich die gefundene Aktivität bereits bei einem Gehalt des Präparats an Verunreinigung von o,1 - 1%[2)]. Eine derart geringe Menge ist mittels Elemen-

1) Berechnet als $k = (2{,}3o/t).\log([H_2O_2]_o/[H_2O_2]_t)$ in min^{-1}

2) Hierbei wurde angenommen, dass die Geschwindigkeit der H_2O_2-Abnahme proportional $[H^+]^{-1}$ und [CuL] ist.

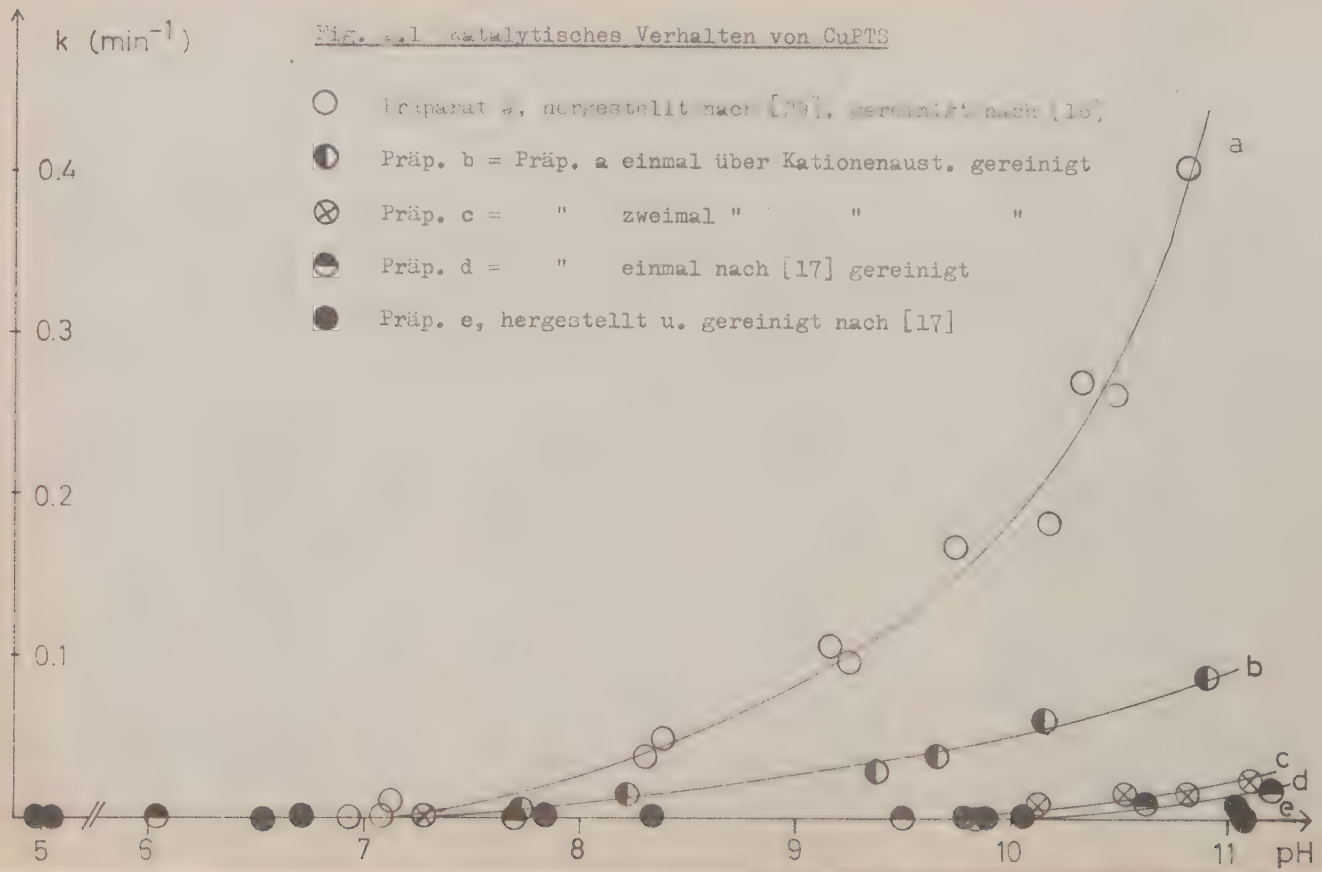


Fig. 4.1 katalytisches Verhalten von CuPTS

taranalyse nicht mehr nachzuweisen.

Ein einmal nach [17] gereinigtes Präparat a besitzt noch die in Kurve d (Fig. 2.1) wiedergegebene Aktivität, ist also nach dieser Reinigung praktisch inaktiv. Auch nach wiederholter Reinigung über eine jeweilen regenerierte Kationenaustauschersäule entsprechend [16] und [29] verliert Präparat a zunehmend seine Aktivität, wie Kurven b und c zeigen. Im Einklang mit der These, dass es sich um eine katalytisch aktive Verunreinigung handelt, steht auch die Beobachtung, dass mit zunehmender Reinigung des CuPTS die Absorption im UV (22o nm) etwas abnimmt.

Wenn man den CuPTS-Komplex nicht direkt, sondern nach [16, 29] aus H_2PTS und einem 5-proz. Cu-Perchlorat-Ueberschuss herstellt und reinigt, erhält man ebenfalls ein katalytisch aktives Präparat. Letzteres lässt sich wiederum mittels Kationenaustauschersäulen weiter reinigen. Ein analog mit 5-proz. Ueberschuss an H_2PTS hergestelltes Präparat ist ebenfalls aktiv. Der metallfreie Ligand ist erwartungsgemäss inaktiv.

In Anbetracht dieser Ergebnisse steht ausser Zweifel, dass der Cu^{2+}-PTS-Komplex entgegen den in [1], [9] und [1o] gemachten Angaben keine katalatische Wirkung besitzt. Die in [1o, 3o] beobachtete peroxydatische Aktivität von Cu^{2+}-PTS kann damit eventuell ebenfalls auf Verunreinigungen zurückgeführt werden. Voraussetzung für eine katalatische sowie auch für eine peroxydatische Aktivität ist die Ausbildung ternärer Cu^{2+}-Ligand-Peroxo-Komplexe [3]. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, dass Weber und Busch [11] in Gegenwart von Cyanid oder Imidazol weder eine Beeinflussung des Absorptionsspektrums noch der magnetischen Momente des Cu^{2+}-PTS-Komplexes feststellen konnten. Offenbar ist im CuPTS das Cu^{2+} koordinativ abgesättigt und bildet somit keine ternären Komplexe.

2.1.2 Katalytisches Verhalten von andern vierfach besetzten Cu^{2+}-Komplexen.

Aus Fig. 2.2 geht hervor, dass die Komplexe CuCyclam-$(ClO_4)_2$ [1] (V) und CuCR$(ClO_4)_2$ [1] (IV) katalytisch inaktiv sind. Wie im letzten Abschnitt dargelegt wurde, katalysiert Cu^{2+}-PTS den H_2O_2-Abbau ebenfalls nicht.[1] Somit zeigen alle untersuchten makrozyklischen vierfach koordinierten Cu^{2+}-Komplexe keine Aktivität. Auch ein Komplex mit offenkettigem vierzähnigem Liganden, CuDPDP$(ClO_4)_2$ (VII) (vgl. Fig. 2.2), zeigt keine katalytische Wirkung. Dies legt den schon von Sigel und Müller, damals allerdings noch unter dem Vorbehalt der Ausnahme CuPTS, gezogenen Schluss [1, 2] nahe, dass vollständig ausgebildete, vierfach koordinierte Cu^{2+}-Komplexe auf H_2O_2 keinerlei zersetzenden Einfluss ausüben.

Im Gegensatz dazu haben wir bei den Komplexen CuDPEN$(ClO_4)_2$ (VI), CuPEP$(ClO_4)_2$ (VIII) und CuPPP$(ClO_4)_2$ (IX) geringe Aktivitäten festgestellt. Wenn die genannte Hypothese allgemeingültig ist, bedürfen diese Aktivitäten (Fig. 2.2) einer Erklärung. Weitgehend eindeutig ist die Situation bei CuDPEN$(ClO_4)_2$. Hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang der Reaktion Null und vergrössert sich dann mit der Zeit langsam aber stetig (vgl. Tabelle 2.1). Wie schon in

Tabelle 2.1

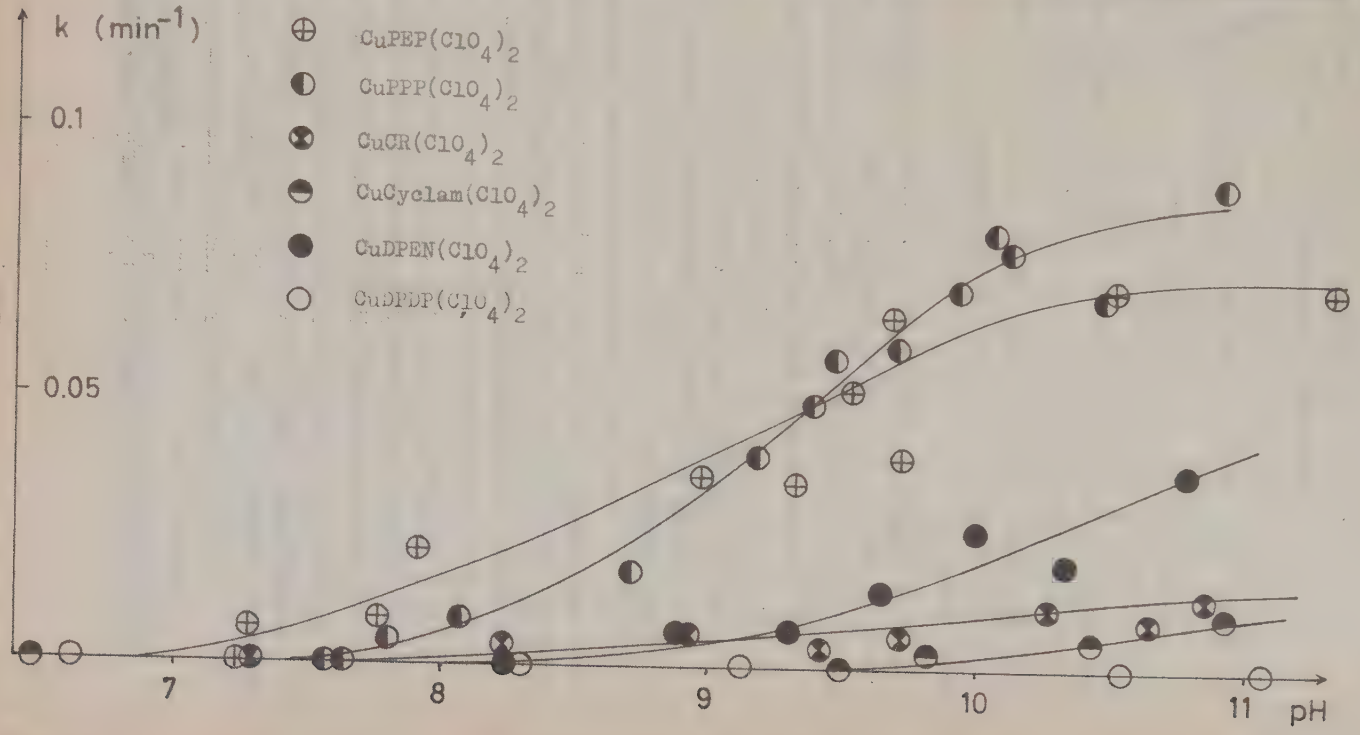
t	pH[2]	k[3]	t	pH[2]	k[3]
30"	10.08	0,0238	1'	9.39	0,0119
3'30"	10.02	0,0253	2'30"	9.36	0,0030
6'30"	9.96	0,0263	7'30"	9.24	0,0108
10'30"	9.87	0,0329	15'30"	9.00	0,0156

1) Diese Ergebnisse haben wir bereits berichtet [18]

2) pH zur Zeit t; vor der H_2O_2-Zugabe wurde das pH durch Tüpfeln etwas höher als gewünscht eingestellt.

3) berechnet als $k = (2{,}30/t) \cdot \log([H_2O_2]_o/[H_2O_2]_t)$

Fig. 2.2 Katalytische Aktivität von Cu^{2+}-Komplexen mit vierzähnigen Liganden



der Einleitung erwähnt, nehmen wir an, dass der Ligand von H_2O_2 langsam oxydiert wird, wobei als Produkte in geringen Mengen dreifach oder sogar zweifach koordinierte Komplexe entstehen. Weniger als o,5% der Gesamtkonzentration von einem zweifach koordinierten und weniger als 5% von einem dreifach koordinierten Komplex würden die beobachtete, über einen grösseren Zeitraum gemittelte Aktivität erklären[1].

Bei den beiden Komplexen $CuPEP(ClO_4)_2$ und $CuPPP(ClO_4)_2$ wäre diese Erklärung im Prinzip auch denkbar. Dagegen spricht jedoch, dass in diesen Fällen die Zeitabhängigkeit der Katalyse "normal" ist, d.h. wir stellen eine durch das leichte Absinken des pH während der Reaktion bedingte geringe Abnahme der Katalyse mit der Zeit fest. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit besteht darin, dass die beiden Komplexe unter den Messbedingungen nicht vierfach, sondern nur dreifach koordiniert sind. Da es sich um offenkettige Liganden handelt, ist dies leicht denkbar. Drittens ist es möglich, dass die beiden Komplexe zwar vierfach, aber nicht quadratisch planar, sondern verzerrt koordiniert sind. Betrachtungen am Kalottenmodell zeigen, dass bei beiden Verbindungen die vier Donoratome zwar in eine Ebene mit dem Zentralatom zu bringen sind, dass sie sich aber nicht mehr in den Ecken eines Quadrates, sondern eines Trapezes befinden, wobei die Distanz, immer im Modell gesehen, zwischen den beiden Pyridinstickstoffatomen um ca. 3o % grösser ist als zwischen den Iminostickstoffatomen. Goodwin und Lions [31] deuten Schwierigkeiten des Bispyridinalaethylendiimins an, "als planar quadratischer Ligand zu fungieren".

Falls eine solche verzerrte Geometrie vorliegt, wäre es leicht einzusehen, dass eine oder zwei Haftgruppen von OOH^-

---

1) Bei dieser Abschätzung wurde angenommen, dass die Geschwindigkeit der H_2O_2-Abnahme proportional zu $[H^+]^{-1}$ und [CuL] ist.

verdrängt werden können. Am labilsten in dieser Hinsicht erscheinen die Bindungen des Cu^{2+} mit den beiden Pyridinstickstoffatomen. Die Aehnlichkeit im katalytischen Verhalten der beiden Verbindungen lässt vermuten, dass die relative Lage der Iminostickstoffe im Gesamtkomplex durch das Erweitern der Alkylbrücke zwischen den beiden Donoratomen nicht wesentlich verändert wird.

In Analogie zur vorhergehenden Argumentation kann die Untersuchung der katalytischen Aktivität zur Abklärung der strukturellen Verhältnisse in Cu^{2+}-Komplexen mit potentiell vierzähnigen Liganden herangezogen werden. Ein entsprechender Versuch ist von Erlenmeyer, Sigel und Müller [2] bereits gemacht worden. Die derartigen Versuchen bis anhin anhaftende Unsicherheit - wegen der Ausnahme Cu^{2+}-PTS, welche das Postulat der Inaktivität vollständig vierfach koordinierter Cu^{2+}-Komplexe in Frage stellte - kann nun als behoben gelten.

2.2 Vergleich der katalytischen Aktivität verschiedener MePTS-Systeme.

Da für eine Katalyse des H_2O_2-Zerfalls offenbar "freie" Koordinationsstellen am Zentralatom notwendig sind, schien es uns interessant, weitere Metallionen mit verschiedenen Koordinationszahlen in die Untersuchungen einzubeziehen. Cu^{II} besitzt in wässeriger Lösung bevorzugt die Koordinationszahl 4 [32], während Co^{II}, Ni^{II} und Zn^{II} Koordinationszahl 4 oder 6 und Mn^{II}, Fe^{II}, Fe^{III} und Co^{III} Koordinationszahl 6 aufweisen [65].

Von CuPTS haben wir in Kapitel 2.1.1 gezeigt, dass es den H_2O_2-Abbau nicht katalysiert. Aus den Arbeiten von Fukada [33, 34] geht hervor, dass auch MnPTS und ZnPTS keine katalytische Aktivität in Bezug auf den H_2O_2-Abbau besitzen. Hingegen ist die katalytische Aktivität von Fe^{II}PTS [35, 36] und Fe^{III}PTS [35] bekannt und auch bei Co^{II}PTS und Ni^{II}PTS hat Fukada eine geringe Aktivität festgestellt [9].

Es interessierte uns nun, die Aktivitäten von $Co^{II}PTS$ und $Ni^{II}PTS$ sowie diejenigen von $Fe^{III}PTS$ und $Co^{III}PTS{\cdot}OH$ zu vergleichen. Alle diese Komplexe wurden nach der Methode von Weber und Busch [17] synthetisiert. Die Messungen wurden nicht mehr nach der beim CuPTS verwendeten Titanreagenzmethode (vgl. exp. Teil), sondern mittels einer Sauerstoffelektrode (vgl. exp. Teil), ausgeführt. Die gefundenen Aktivitätskurven sind in Fig. 2.3 wiedergegeben[1)], wobei v_o die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion gemessen an der Zunahme der O_2-Konzentration darstellt: $v_o = d[O_2]/dt = -\frac{1}{2}[H_2O_2]/dt$. Wegen des beträchtlichen Aktivitätsunterschieds zwischen $Fe^{III}PTS$ einerseits und $Co^{II}PTS$, $Co^{III}PTS{\cdot}OH$ und $Ni^{II}PTS$ anderseits ist es nicht günstig, alle vier Vurven in demselben Diagramm abzubilden.

Dass $Cu^{II}PTS$ inaktiv ist, überrascht im Grunde genommen wenig, da Cu^{II}-Komplexe im allgemeinen in wässeriger Lösung Koordinationszahl 4 besitzen [32], und somit bei CuPTS keine H aftstelle für eine Koordination des Substrats mehr zur Verfügung steht.

---

1) Die in Fig. 3.1 wiedergegebene Aktivität von FePTS ist die bei $[FePTS] = 10^{-4}M$ und $[H_2O_2] = 1{,}25 \cdot 10^{-3}M$ gemessene. Die eingetragene Aktivität von $Co^{II}PTS$ bei $[CoPTS] = 4 \cdot 10^{-4}M$ und $[H_2O_2] = 8 \cdot 10^{-3}M$ ist mit Hilfe des Geschwindigkeitsgesetzes (21), 3.1.2.7, und der in 3.2.7 bestimmten Parameter berechnet (die Konzentrationen der Messlösung waren $[CoPTS] = 2 \cdot 10^{-4}M$ und $[H_2O_2] = 5 \cdot 10^{-3}M$).
Die Aktivität von $Ni^{II}PTS$ wurde bei $[NiPTS] = 2 \cdot 10^{-3}M$ und $[H_2O_2] = 10^{-2}M$ gemessen und ist derart gering, dass wir für $[NiPTS] = 4 \cdot 10^{-4}M$ und $[H_2O_2] = 8 \cdot 10^{-3}M$ für v_o Null einsetzen können.
Die Aktivität von $Co^{III}PTS{\cdot}OH$ wurde bei $[CoPTS] = 4 \cdot 10^{-4}M$ und $[H_2O_2] = 8 \cdot 10^{-3}M$ gemessen.

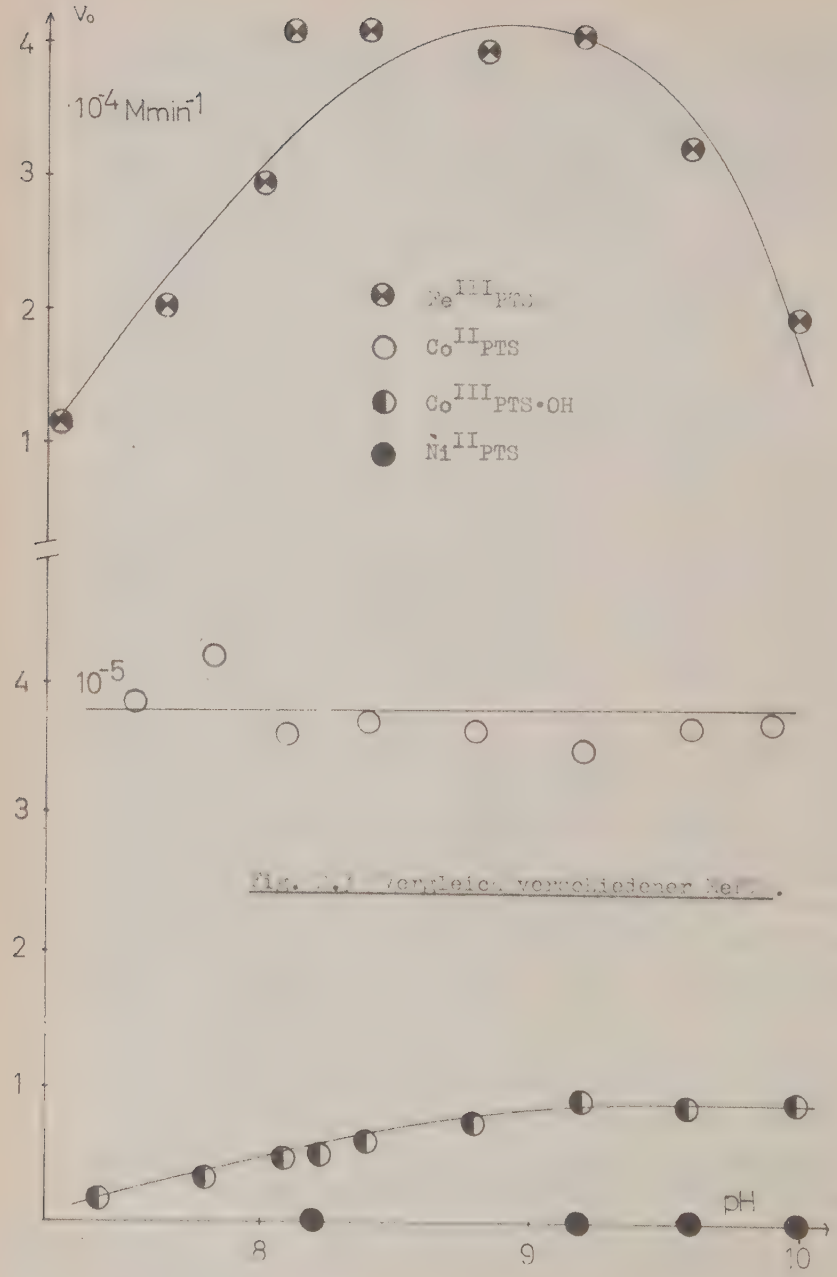


Fig. [illegible] Vergleich verschiedener Kat[illegible].

Die Inaktivität von NiPTS war nach dem Bericht von Weber und Busch [11], wonach NiPTS ein vollständig quadratisch planarer low-spin-Komplex ist und weder mit Cyanid noch mit Imidazol ternäre Komplexe ausbildet, ebenfalls zu erwarten.

Auch von ZnPTS erwartet man - wegen seiner d^{10}-Elektronenkonfiguration - keine Aktivität. Von MnPTS konnte man nicht zum vornherein Inaktivität erwarten, doch zeigt anscheinend ein d^5-System in dieser Hinsicht ähnliche Eigenschaften wie ein d^{10}-System.

Erstaunlich ist jedoch die geringe Aktivität von Co^{III}-PTS·OH, wenn man die in Kap. 5 beschriebene beträchtliche, in der Grössenordnung derjenigen von FePTS liegende Aktivität von Co^{III}-Hämatoporphyrin in Betracht zieht. Für diesen Befund steht eine Deutung bisher noch aus.

3. KINETIK DER FePTS- UND CoPTS-H_2O_2-SYSTEME.

Nach den allgemeinen Vergleichen der katalytischen Aktivität verschiedener MePTS-Komplexe schien es uns angebracht, detailliertere kinetische Untersuchungen durchzuführen, um Näheres über die möglichen Reaktionsmechanismen zu erfahren.

3.1 Das Fe^{III}PTS-H_2O_2-System.

Der FePTS-Komplex wird von H_2O_2 verhältnismässig rasch zerstört. Diese Nebenreaktion läuft bei verschiedenen pH-Werten verschieden rasch ab. Wir untersuchten die oxydative Zerstörung unter denselben Bedingungen, welche wir in der Folge für die Untersuchung der pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeit der katalatischen Reaktion wählten. Das Ausmass der Zerstörung wurde an der Abnahme des Extinktionsmaximums bei 634 nm gemessen. Nachstehende Tabelle gibt die jeweils eine Minute nach Beginn der Reaktion noch vorhandene Extinktion bei 634 nm für verschiedene pH an[1]:

pH		E_{634}
10.00	ohne H_2O_2	0,84
10.00	mit H_2O_2	0,84
9.20	"	0,68
8.40	"	0,52
7.64	"	0,68
6.84	"	0,75
6.00	"	0,74

Da bei den nachfolgenden kinetischen Messungen in der Regel

1) Die Abnahme der Extinktion verläuft in der ersten Minute ungefähr linear mit der Zeit.

nur die Reaktionsgeschwindigkeit in den ersten 2o sec nach Beginn der Reaktion zur Auswertung benützt wird, ist durch die Oxydation im allgemeinen kein das Bild verfälschender Fehler zu befürchten, einzig im Gebiet um pH 8 sind nach 2o sec etwa 15% des Katalysators oxydiert. Da wir aber in diesem kritischen Gebiet nur bei der Ermittlung der pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeit der katalatischen Reaktion einige wenige Punkte messen, fällt diese Tatsache nicht sehr störend ins Gewicht.

3.1.1 Hydrolyse des Katalysators.

Die Titrationskurve von $Fe^{III}PTS$ ist aus folgenden beiden Gründen nicht ohne weiteres verständlich. Eine Schwierigkeit besteht darin, dass der pH-Sprung einer Lösung, die ein Aequivalent $Fe^{III}PTS$ und einen kleinen Säureüberschuss enthält, vor demjenigen einer Lösung mit der entsprechenden Säuremenge erfolgt[1]. Wir vermuten, dass der von uns isolierte Festkörper aus teilweise hydrolysiertem $Fe^{III}PTS$ besteht; eine Möglichkeit, die sich trotz stimmender Elementaranalyse (siehe exp. Teil) nicht ausschliessen lässt. Unsere Vermutung ist naheliegend, da bei der Reinigung des Produkts dieses aus etwa o,1 N NaOH-Lösung ausgesalzen und nachher mit Alkohol gewaschen wird. Versucht man diese Schwierigkeit durch paralleles Verschieben der beiden Titrationskurven zu korrigieren, so zeigt die Berechnung, dass es sich hier nicht um eine Hydrolyse vom Typ

$$FePTS \cdot H_2O \rightleftharpoons FePTS \cdot OH^- + H^+ \qquad (1)$$

handeln kann. Nehmen wir eine Hydrolyse nach der Gleichung

1) Die Titrationskurve von FePTS (Abspaltung eines Protons) ist reproduzierbar und von der Zeit unabhängig, d.h. bei automatischen und bei sich über 4 h erstreckenden Handtitrationen wird dasselbe Ergebnis erhalten.

$$2\ FePTS{\cdot}H_2O \rightleftharpoons (FePTS)_2OH^- + H^+ + H_2O \qquad (2)$$

an und berechnen aus der Titrationskurve die zugehörige Gleichgewichtskonstante $K = [(FePTS)_2OH^-].[H^+]/[FePTS]^2$, so erhalten wir im pH-Bereich 7 - 9 einen relativ konstanten Wert für $pK_A = 4.7$. Für höhere pH-Werte, wo man eventuell eine Weiterreaktion

$$(FePTS)_2OH^- + H_2O \rightleftharpoons 2\ FePTS{\cdot}OH^- + H^+ \qquad (3)$$

erwarten könnte (es wird insgesamt etwa ein Aequivalent H^+ in bezug auf FePTS abgespalten) erhielten wir für die entsprechende Hydrolysenkonstante jedoch keine konstanten Werte. Dies veranlasste uns zu der Annahme, dass sich mit zunehmendem pH Zwischenstufen des Typs $(FePTS)_n(OH^-)_{n-1}$ ausbilden. Bei pH 11, wo die Abspaltung von etwa einem Aequivalent Protonen beendet zu sein scheint, lägen dann solche Assoziate erheblicher Grösse vor. Die assoziierten Partikel hätte man sich dann so vorzustellen, dass je zwischen zwei FePTS ein OH^- gebunden ist.

Zur Untersuchung der Hydrolyse von FePTS stand uns nur die Titration zur Verfügung, da das Spektrum nicht pH-abhängig ist. Wir möchten deshalb ausdrücklich darauf hinweisen, dass man zwar mit den obenstehenden Annahmen die Titrationskurve einigermassen erklären kann, dass diese Annahmen damit aber noch nicht bewiesen sind. Wie sich jedoch zeigen wird, ist die Berücksichtigung der Hydrolyse für die Interpretation der kinetischen Untersuchungen nicht - bzw. nur im pH-Bereich < 8 - wesentlich.

3.1.2 Kinetik der Katalyse des H_2O_2-Zerfalls durch Fe^{III}_{PTS}.

3.1.2.1 Einfluss des pH auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

In Fig. 3.1 sind log v_o (siehe exp. Teil) und die zugehörigen pH-Werte bei zwei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen gegeneinander aufgetragen. Wir ersehen aus der Figur, dass

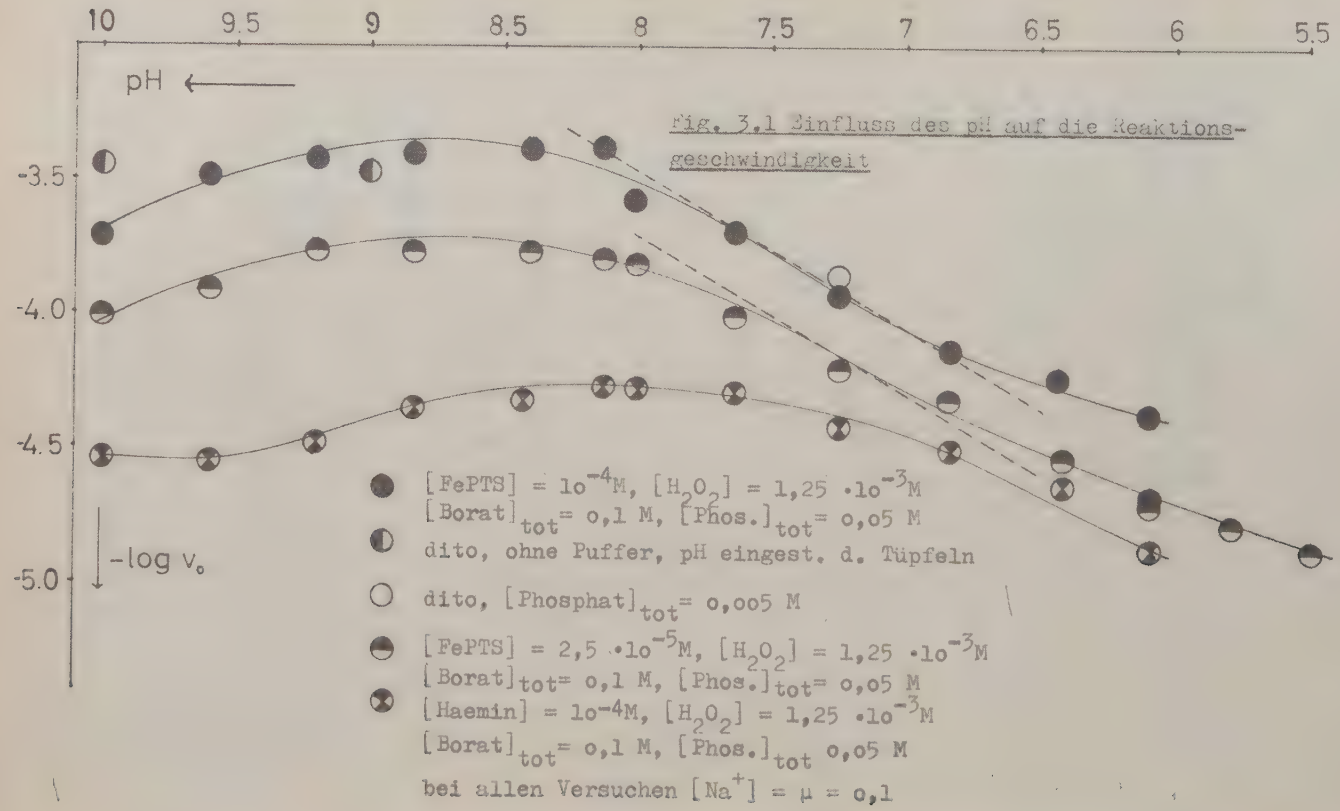


Fig. 3,1 Einfluss des pH auf die Reaktionsgeschwindigkeit

bis pH 8 die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem pH zunimmt. Die Steigungen der Kurven sind in diesem Teilstück nicht konstant und betragen maximal -o,6. Von pH 8 bis ca. 9.2 fällt sie offenbar wieder etwas ab. Wie aus den in der Figur miteingetragenen Punkten, wo bei der Messung die Pufferkonzentration lo mal verkleinert, die Na^+-Konzentration aber durch Zugabe von $NaClO_4$ auf o,1 M gehalten wurde, hervorgeht, hat die Pufferkonzentration - wenn überhaupt [1] - erst oberhalb pH 9.5 einen messbaren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die aus der pH-Abhängigkeit der Reaktion zu ziehenden Schlüsse wollen wir im Abschnitt 3.1.2.7 diskutieren.

3.1.2.2 Einfluss der Katalysatorkonzentration.

Der Einfluss der FePTS-Konzentration wurde bei pH 5.5o, 7.25 und lo.o untersucht. Aus den Figuren 3.2, 3.3 und 3.4, wo log v_o gegen den Logarithmus der Katalysatorkonzentration aufgetragen wurde, geht hervor, dass offenbar im ganzen pH-Gebiet von 5.5 - lo ein FePTS an der Reaktion beteiligt [2] ist. Das Abflachen der Kurve bei höheren Katalysatorkonzentrationen ist wohl eine Folge der Hydrolyse. Es ist klar, dass bei einem hydrolytischen Gleichgewicht vom Typ der Gleichung (2) der Prozentsatz an hydrolysiertem Katalysator bei gleichbleibendem pH mit zunehmender totaler Katalysatorkonzentration auch grösser wird. Der Anstieg von v_o mit steigender Katalysatorkonzentration wird in einem solchen Fall immer

1) Der Messpunkt bei pH lo und ohne Puffer in Fig. 3.1 ist nicht sehr genau, da der pH nur vor der eigentlichen Messung kontrolliert werden konnte.

2) Die Steigung der Geraden in Fig. 3.2 beträgt nur o,82. Diese Gerade ist reproduzierbar. Weshalb die Steigung kleiner ist als die der Geraden in Fig. 3.3 und 3.4, kann nicht gesagt werden.

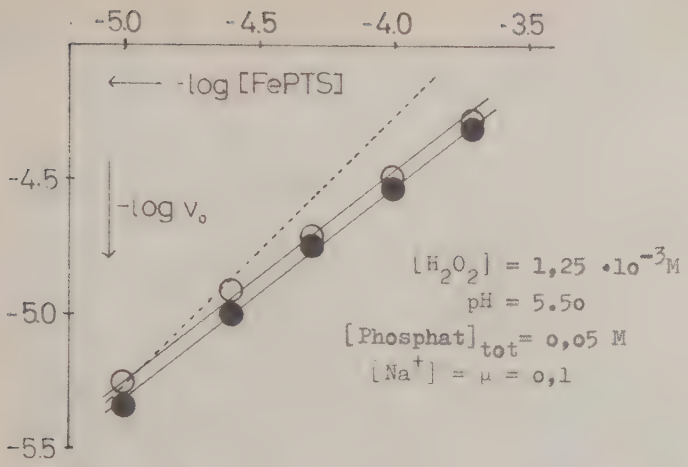


Fig. 3.2 Einfluss der Katalysatorkonzentration bei pH 5,5o

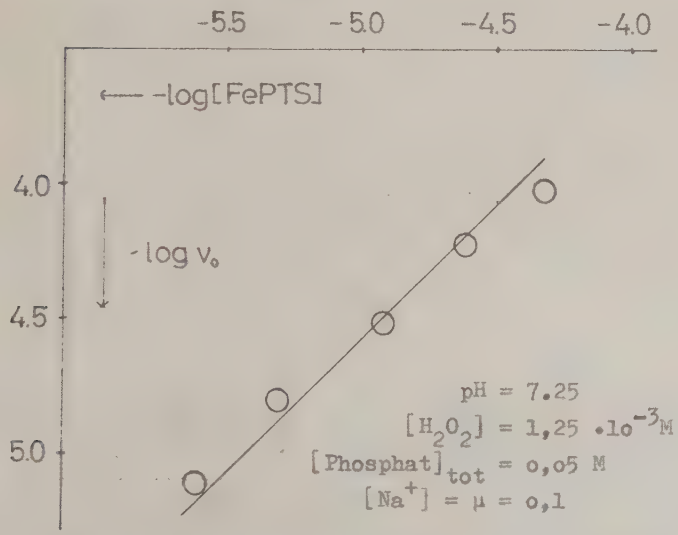


Fig. 3.3 Einfluss der Katalysatorkonzentration bei pH 7,25

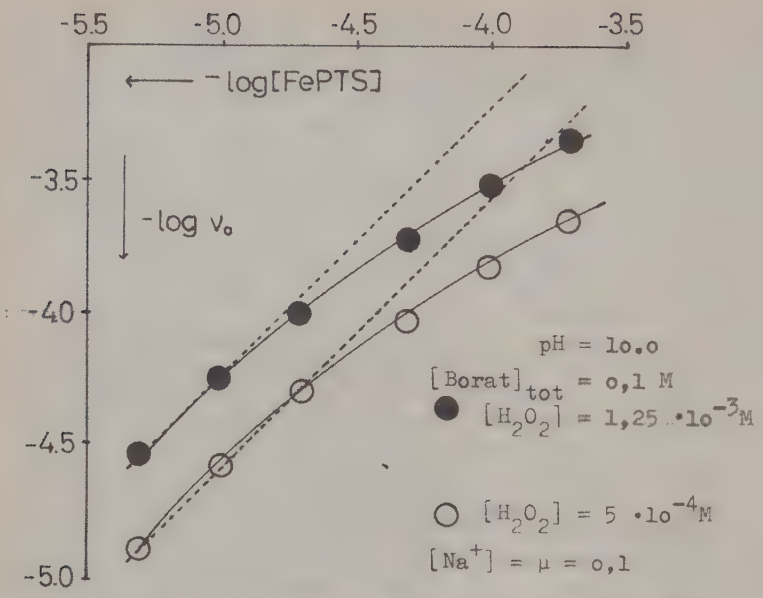


Fig. 3.4 Einfluss der Katalysatorkonzentration bei pH 10.0

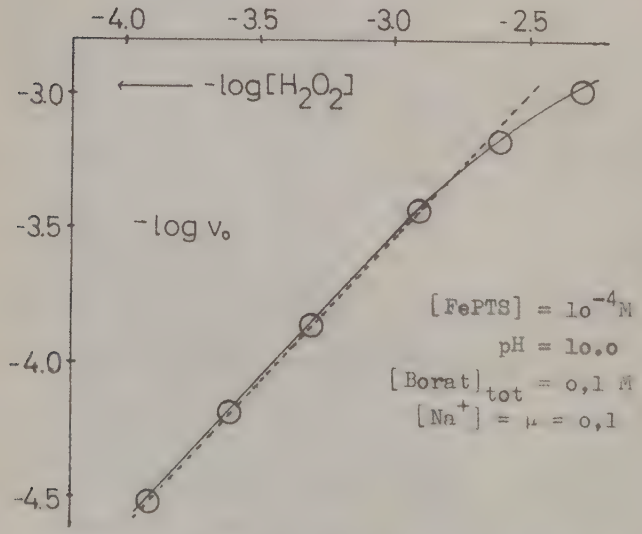


Fig. 3.5 Einfluss der H_2O_2-Konzentration bei pH 10.0

geringer. Dass im Fall des FePTS tatsächlich ein solches Verhalten festzustellen ist, stützt dies die These des Auftretens einer Hydrolyse vom Typ (2).

3.1.2.3 Einfluss der H_2O_2-Konzentration.

Dieser Einfluss wurde unter verschiedenen Bedingungen untersucht:

a) bei pH lo, also im flachen Teil der pH-Kurve, mit einem Ueberschuss an H_2O_2 (Fig. 3.5)
b) bei pH 7.25, im Anstieg der pH-Kurve, bei einem Ueberschuss an H_2O_2 (Fig. 3.6)
c) bei pH 7.25, im Anstieg der pH-Kurve, bei einem Unterschuss an H_2O_2 (Fig. 3.7)
d) bei pH 5.5o, im wiederum flachen Teil der pH-Kurve, mit H_2O_2-Ueberschuss (Fig. 3.8)

In allen Fällen wurde eine Steigung von nahezu 1 in der doppeltlogarithmischen Auftragung gefunden, was die Beteiligung von nur einem Molekül H_2O_2 an der Reaktion anzeigt.

3.1.2.4 Einfluss von Imidazol.

Eine - wenn auch geringe - Hemmung der katalatischen Reaktion von FePTS durch Imidazol bei pH 9.2o konnte erst bei einem ca. lo-fachen Ueberschuss an Imidazol gegenüber dem Katalysator festgestellt werden. Photospektrometrische Messungen zeigten ebenfalls erst bei einem lo-fachen Ueberschuss von Imidazol eine geringe Veränderung des Spektrums von FePTS beim selben pH. Das bedeutet wohl, dass FePTS mit Imidazol einen wenig stabilen ternären Komplex ausbildet.

3.1.2.5 Einfluss von Elektrolyten.

Aus den Arbeiten von Bernauer [16, 29] ist bekannt, dass verschiedene Metalltetrasulfophthalocyanine in wässeriger Lösung dimerisieren oder polymerisieren. Dabei ist diese Assoziationstendenz bei Tetrasulfophthalocyaninkomplexen von Me-

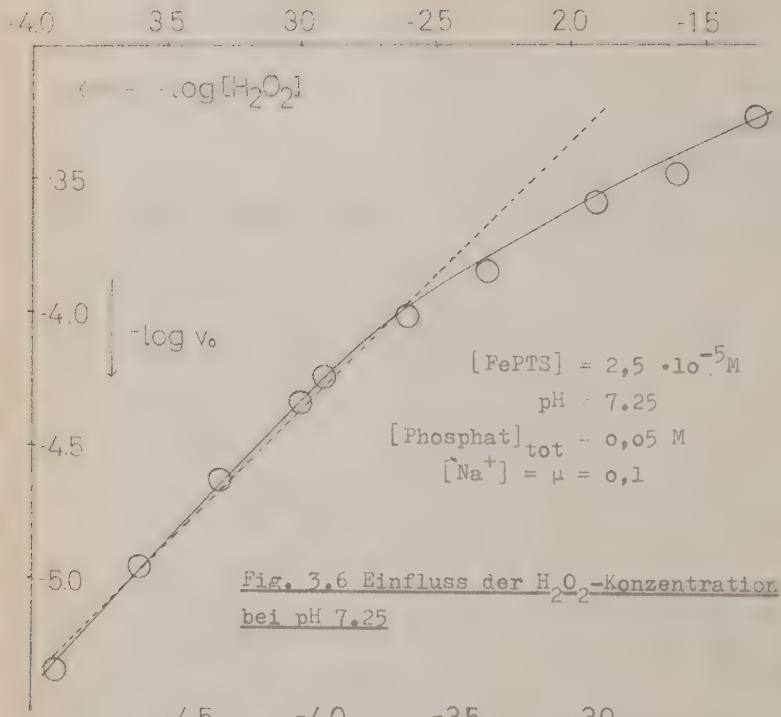


Fig. 3.6 Einfluss der H_2O_2-Konzentration bei pH 7.25

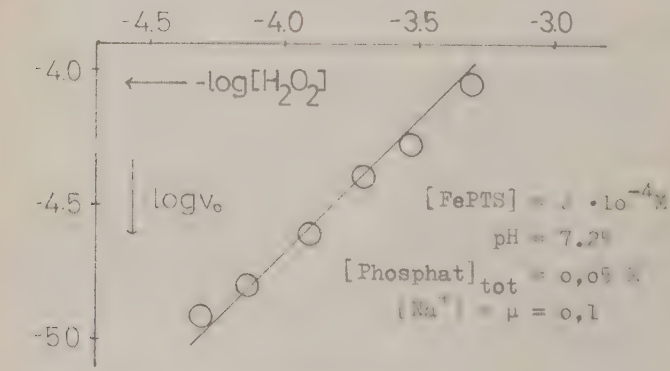


Fig. 3.7 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von $[H_2O_2]$ bei kleinen $[H_2O_2]$ gegenüber $[FePTS]$.

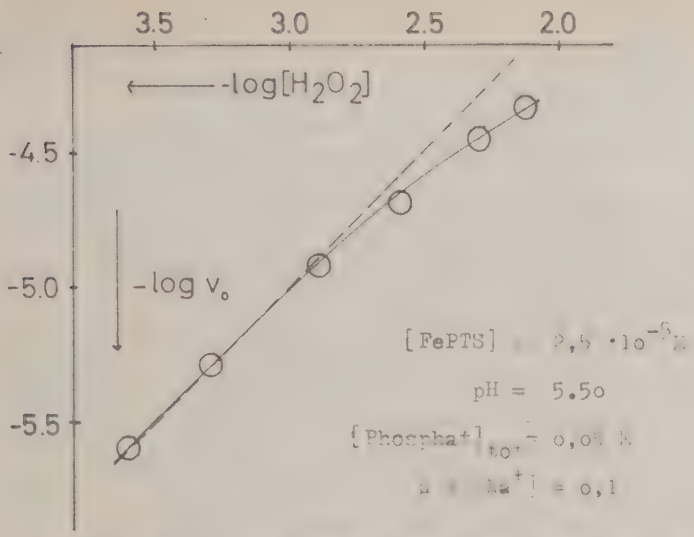
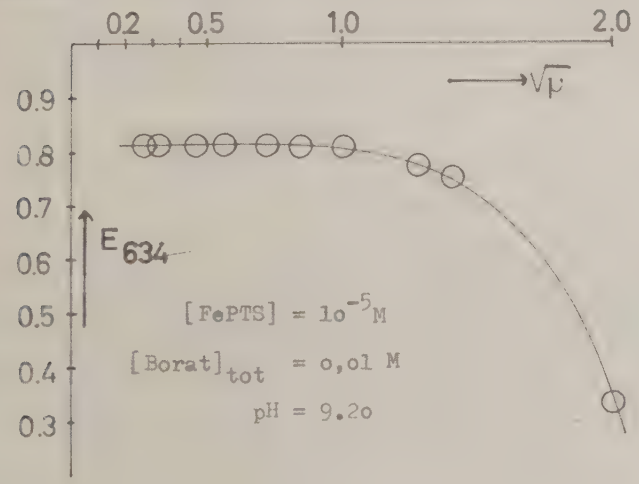


Fig. 2.5 Einfluss der [illegible]-Konzentration bei pH 5.50

Fig. 2.6 Einfluss der Ionenstärke auf das Spektrum von FePTS



tallen, welche zur Ausbildung oktaedrischer Komplexe befähigt sind, weniger ausgeprägt. Zusatz von Elektrolyten hat eine Reduktion der gegenseitigen Abstossungskräfte der negativen Sulfogruppen benachbarter Phthalocyaninmoleküle zur Folge, weil durch Ionenpaarbildung der Sulfogruppen mit den zugesetzten Kationen die negativen Ladungen der ersteren abgeschirmt werden. Deshalb begünstigt Elektrolytzusatz die Assoziation von MePTS-Komplexen [16, 29].

Um den Einfluss der Konzentration positiver Ionen auf die Katalyse des H_2O_2-Zerfalls zu untersuchen, verwendeten wir verschiedene Alkalimetallionen. Den Einfluss zweiwertiger Kationen zu prüfen, war nicht möglich, da als Kationen, die den H_2O_2-Zerfall nicht selbst katalysieren, nur die Erdalkalimetalle, Zn und Cd in Frage kommen und diese entweder im basischen Milieu schlecht löslich sind (Mg, Zn, Cd) oder Phthalocyaninsulfonate ausfällen (Ca, Sr, Ba) [29].

Der Einfluss der Konzentration von Li^+, Na^+ und K^+ auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei pH 9.2o wird in Fig. 3.1o wiedergegeben. Bis zu einer Ionenstärke μ von ca. o,5 ist kaum ein Einfluss bemerkbar. Dann allerdings steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Ionenstärke an, um dann im Falle von Na^+ rasch wieder abzufallen. Der Einfluss von Li^+ und K^+ konnte in diesem Bereich nicht mehr verfolgt werden, da die Löslichkeit von $LiClO_4$ und KNO_3 nicht ausreicht, um genügend konzentrierte Stammlösungen herstellen zu können. Signifikante Unterschiede zwischen den Einflüssen der verschiedenen Elektrolyten gibt es nicht. Infolgedessen ist die Aenderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Elektrolytkonzentration wohl der damit verbundenen Aenderung der Ionenstärke μ zuzuschreiben, in anderen Worten, falls die Ionenpaarbindung eine Rolle spielt, so ist die Tendenz zur Bildung solcher Addukte für Li^+, Na^+ und K^+ etwa gleich gross.

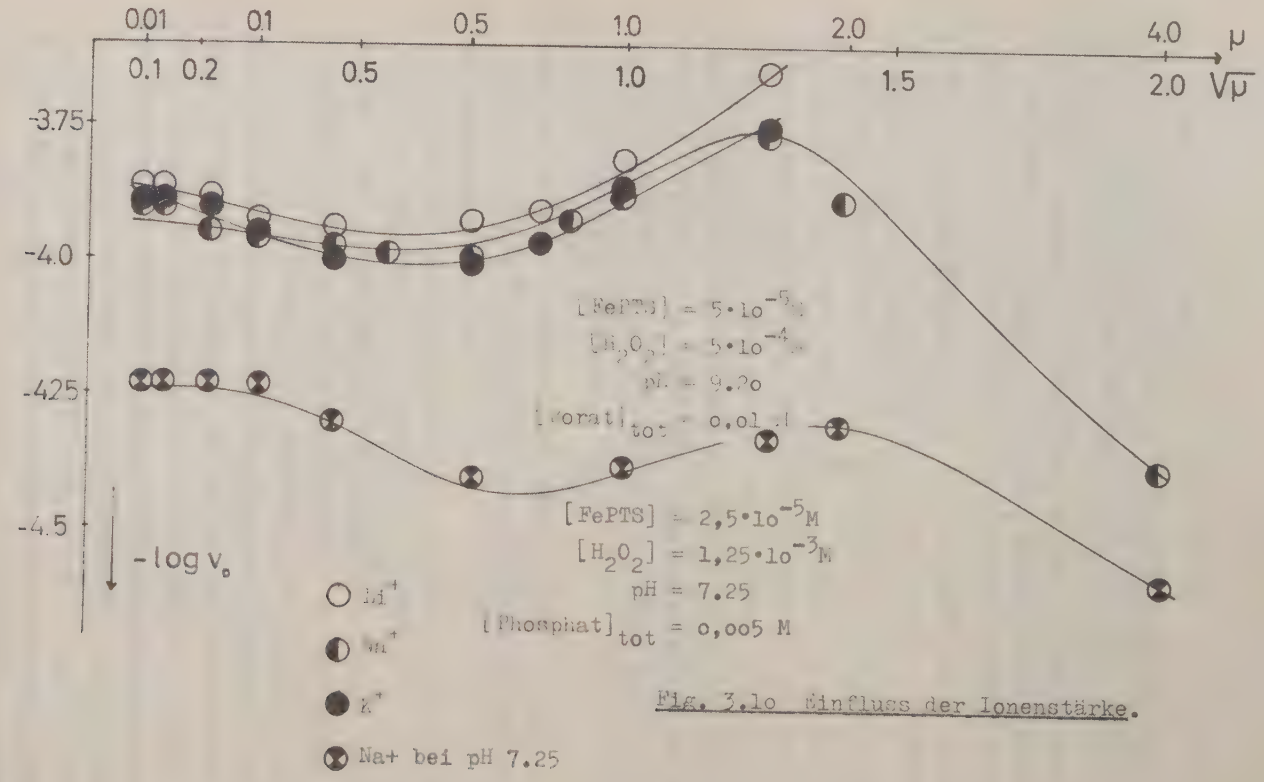


Fig. 3.10 Einfluss der Ionenstärke.

Fig. 3.9 zeigt, wie sich die Extinktion einer FePTS-Lösung am Peak bei 634 nm mit steigender Na^+-Konzentration verändert. Bis zu einer Ionenstärke von ca. 1,6 ist keine Veränderung der Extinktion bemerkbar, dann aber fällt sie rapide ab. In diesem Bereich verläuft die Kurve also gleich wie die Katalysekurve. Wir nehmen deshalb an, dass FePTS bei so hohen Na^+-Konzentrationen kurz vor dem Ausflocken steht und bereits grössere Assoziate, d.h. kolloidale Lösungen bildet [1].

Fig. 3.10 zeigt weiter die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Ionenstärke bei pH 7.25. Bei Ionenstärken o,5 zeigt diese Kurve denselben Verlauf wie die bei pH 9.2o gemessene (Fig. 3.1o). Bei niedrigeren Ionenstärken aber sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Ionenstärke deutlich.

Auf die Schlüsse, die sich aus diesen Messungen ergeben, kommen wir bei der Diskussion des Mechanismus zu sprechen.

3.1.2.6 Vergleich mit Haemin.

Wie die in Fig. 4.1 miteingezeichnete bei denselben Bedingungen wie für FePTS gemessene pH-Abhängigkeitskurve von Haemin zeigt, ist FePTS im Bereich von pH 6.o - 7.5 etwa doppelt so aktiv wie Haemin. Die beiden Kurven zeigen qualitativ einen ähnlichen Verlauf. Kremer [24-27] hat den H_2O_2-Abbau durch Haemin untersucht. Vergleiche mit seinen Ergebnissen werden wir nach der Diskussion des Mechanismus der FePTS-Katalyse anstellen.

3.1.2.7 Zum Mechanismus.

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse scheint es uns, dass sich im Bereich von pH 6 - 1o mit steigendem pH ein ternärer Komplex der Zusammensetzung $FePTS \cdot OOH^-$ zunehmend aus-

1) Diese Vermutung wird gestützt durch die Beobachtung, dass $Co^{II}PTS$ bei solchen Na^+-Konzentrationen bereits sichtbar ausflockt.

bildet. Die Tatsache, dass wir bei diesem System nie eine quadratische Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der H_2O_2-Konzentration finden - auch dann nicht, wenn H_2O_2 gegenüber dem Katalysator im Unterschuss vorhanden ist (Fig. 3.7) - muss bedeuten, dass die Partikel $FePTS \cdot OOH^-$ im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine irreversible Transformation erleidet und mit einem zweiten Molekül H_2O_2 rasch weiterreagiert. Dieser mutmassliche Verlauf der Reaktion ist im folgenden Schema dargestellt:

$$H_2O_2 \xrightleftharpoons{K_A} H^+ + OOH^- \qquad (4)$$

$$FePTS + OOH^- \xrightleftharpoons[k_3]{k_1} FePTS \cdot OOH^- \qquad (5)$$

$$FePTS \cdot OOH^- \xrightarrow{k_2} X \qquad (6)$$

$$X + H_2O_2 \xrightarrow[\text{rasch}]{} FePTS + H_2O + OH^- + O_2 \qquad (7)$$

Reaktion (6) wäre demnach der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Aehnliche Verhältnisse vermutet Kremer [24-27] beim Haemin-katalysierten H_2O_2-Zerfall.

Diese Formulierung des Geschwindigkeitsgesetzes

$$v_o = \frac{k_1 k_3}{k_2} \cdot K_A \cdot \frac{[FePTS][H_2O_2]}{[H^+]} \qquad (8)$$

für unser System berücksichtigt nicht, dass im Fall einer katalytischen Reaktion ein Reaktionspartner am Schlusse eines Zyklus wieder entsteht. Analoge Fälle katalytischer Reaktionen werden in der Enzymkinetik mit Hilfe einer von Michaelis und Menten[1)] entwickelten Gleichung behandelt. Bei dieser Betrachtungsweise wird ein sogenannter stationärer Zustand angenommen, d.h. man setzt voraus, dass die Aenderung der Konzentration der Partikel, welche im geschwindigkeitsbestimmen-

1) detaillierte Besprechung in [37]

den Schritt weiterreagiert, Null ist. Diese Annahme ist dann gerechtfertigt, wenn die dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vorgelagerten Gleichgewichte sich rasch einstellen. Dies ist im allgemeinen bei Komplexbildungs- und Komplexzerfallsreaktionen - und um solche handelt es sich bei der Peroxoadduktbildung - der Fall, vorausgesetzt, dass es sich nicht um inerte Komplexe handelt. Auch die Gefahr, dass man bei der Extrapolation auf v_o mittels Tangentenlegung in dem kurzen Zeitbereich arbeitet, in dem der stationäre Zustand noch nicht erreicht ist, besteht nicht. Dies geht aus der Beschreibung der Experimente und der Auswertungsmethode im experimentellen Teil hervor. Wir wollen die Michaelis-Menten-Methode für unsere Systeme übernehmen, weil wir auf diese Weise, wie im folgenden klar werden wird, bessere Information über sie erhalten können.

Wenn wir als Grundlage den oben (Gleichungen 4-7) postulierten Mechanismus für die FePTS-katalysierte H_2O_2-Abbaureaktion annehmen, so gilt für die Aenderung der Konzentration der den geschwindigkeitsbestimmenden, irreversiblen Schritt eingehenden Partikel $FePTS{\cdot}OOH^-$:

$$\frac{d[FePTS{\cdot}OOH^-]}{dt} = k_1[FePTS][OOH^-] - k_2[FePTS{\cdot}OOH^-] - k_3[FePTS{\cdot}OOH^-] \qquad (9)$$

Substituieren wir $[OOH^-]$ durch $[H_2O_2]K_A/[H^+]$, so ergibt sich:

$$\frac{d[FePTS{\cdot}OOH^-]}{dt} = k_1K_A[FePTS][H_2O_2]/[H^+] - (k_2+k_3)[FePTS{\cdot}OOH^-] \qquad (10)$$

Im stationären Zustand, d.h. wenn sich das dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vorgelagerte Gleichgewicht eingespielt hat, ist $d[FePTS{\cdot}OOH^-]/dt = 0$. Löst man jetzt Gleichung (10) nach [FePTS] auf und setzt den resultierenden Ausdruck in die Erhaltungsgleichung ein,

$$[FePTS]_{tot} = [FePTS] + [FePTS \cdot OOH^-] \quad 1) \qquad (11)$$

so ergibt sich, nach $[FePTS \cdot OOH^-]$ aufgelöst

$$[FePTS \cdot OOH^-] = \frac{[FePTS]_{tot}[H_2O_2]}{\frac{k_2+k_3}{k_1 K_A}[H^+] + [H_2O_2]} \qquad (12)$$

Für v_o gilt, wie aus Gleichung (6) hervorgeht

$$v_o = k_3[FePTS \cdot OOH^-] \qquad (13)$$

Daraus erhalten wir durch Einsetzen von (12)

$$v_o = \frac{k_3[FePTS]_{tot}[H_2O_2]}{\frac{k_2+k_3}{k_1 K_A}[H^+] + [H_2O_2]} \quad 2) \qquad (14)$$

In dieser Ableitung ist die Hydrolyse des Katalysators noch nicht berücksichtigt. Die Diskussion der Verhältnisse in dem pH-Gebiet, in dem sie wichtig werden könnte, erfolgt am Schluss dieses Abschnitts.

Setzen wir für $k_3[FePTS]_{tot}$ die Sättigungsgeschwindigkeit V_∞ und für $(k_2+k_3)[H^+]/K_A k_1 = K'_M$ 3) ein, so erhalten wir

$$v_o = \frac{V_\infty [H_2O_2]}{K'_M + [H_2O_2]} \qquad (15)$$

---

1) Eigentlich müsste auch für H_2O_2 eine Erhaltungsgleichung $[H_2O_2]_{tot} = [H_2O_2]_{frei} + [FePTS \cdot OOH^-]$ benützt werden. $[H_2O_2]$ ist aber in den zur Auswertung dienenden Experimenten (Fig.3.11,3.13,3.14) immer grösser als $[FePTS]_{tot}$, sodass $[H_2O_2]_{tot} = [H_2O_2]_{frei}$.

2) Es ist klar, dass die Reaktionsordnungen von H^+ und H_2O_2 bei einem solchen Geschwindigkeitsgesetz im allgemeinen nicht ganzzahlig sind.

3) Die Michaeliskonstante wird normalerweise definiert als $K_M = \frac{k_2+k_3}{k_1}$

Zur Ermittlung der charakteristischen Parameter V_∞ und K_M' kennt man zwei graphische Verfahren. Eines ist die doppelt reziproke Darstellung nach Lineweaver und Burk [37], wobei Gleichung (15) umgeformt wird in:

$$\frac{1}{v_o} = \frac{K_M'}{V_\infty} \cdot \frac{1}{[H_2O_2]} + \frac{1}{V_\infty} \qquad (16)$$

In einem Diagramm trägt man nun $1/v_o$ auf der y-Achse gegen $1/[H_2O_2]$ auf der x-Achse auf und erhält als y-Achsenabschnitt $1/V_\infty$, woraus k_3, die Konstante des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes, berechnet werden kann, und als x-Achsenabschnitt $-1/K_M'$.
Das andere ist das einfach reziproke Verfahren nach Eadie und Hofstee [37]. Hier bringt man Gleichung (15) in die Form (17)

$$\frac{v_o}{[H_2O_2]} = -\frac{1}{K_M'} \cdot v_o + \frac{V_\infty}{K_M'} \qquad (17)$$

$$y = mx + b$$

und trägt $v_o[H_2O_2]$ gegen v_o auf. Als x-Achsenabschnitt erhält man dann V_∞ und als y-Achsenabschnitt V_∞ / K_M.
Fig. 3.11 zeigt ein Eadie-Hofstee-Diagramm mit den Daten aus den H_2O_2-Abhängigkeitsmessungen, welche auch der Figur 3.6 zugrundeliegen. Die Steigung und der Achsenabschnitt der Geraden wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt.

Aus diesem Diagramm erhalten wir für k_3 den Wert 17 min^{-1} und für K_M' bei 25°C und pH 7.25 8,85 $\cdot 10^{-3} M^{-1}$. Dividieren wir diese Zahl durch die H^+-Ionenkonzentration, bei welcher sie gemessen wurde und multiplizieren mit K_A [1)], so erhalten wir für die Michaelis-Konstante $K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$ den Wert $2,44 \cdot 10^{-7}$ M.

---

1) vgl. [38], $K_A = 1,55 \cdot 10^{-12}$ M

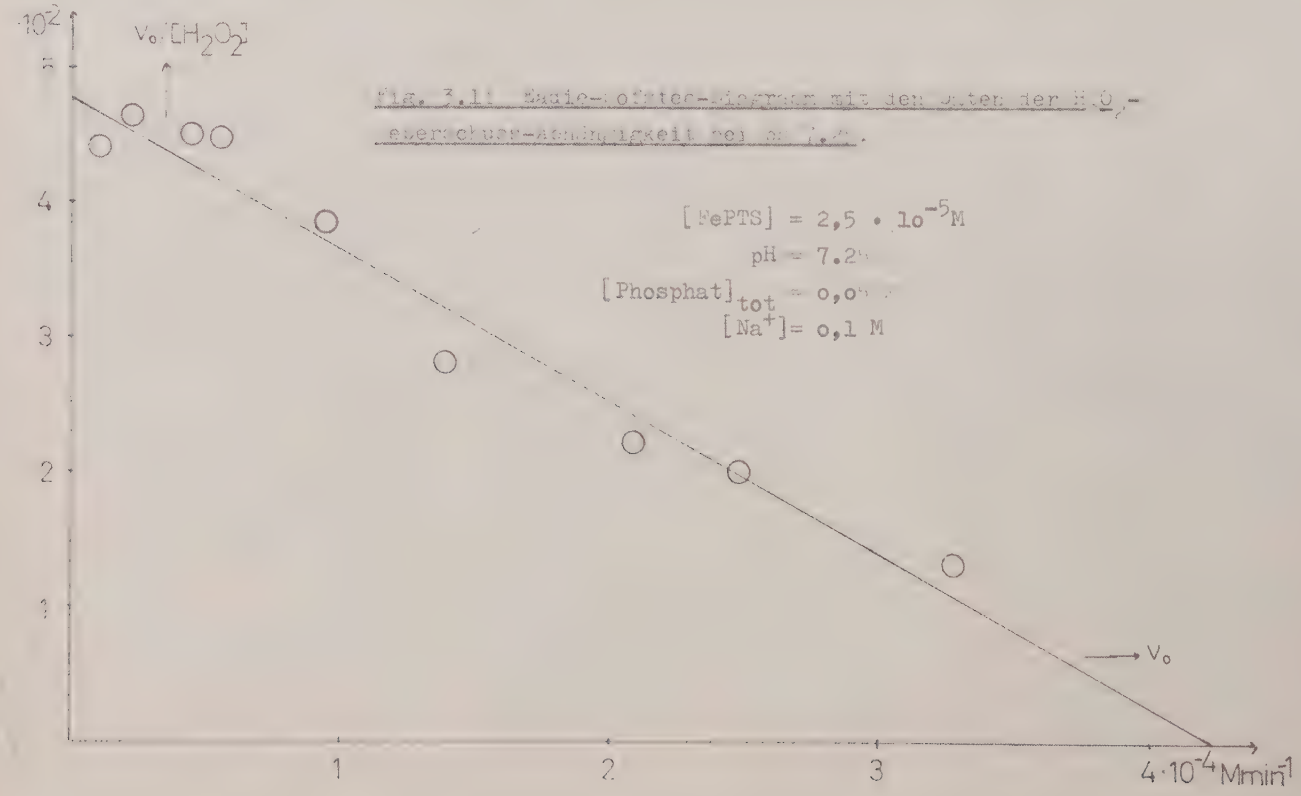


Fig. 3.1: Radio-Offset-Diagramm mit den Daten der H_2O_2-Verbrauchs-Abhängigkeit bei pH 7.2.

Multiplizieren wir k_3 mit 2, so erhalten wir die "turnover number" (Wechselzahl), das heisst in diesem Fall die Anzahl der H_2O_2-Moleküle, welche von einem Katalysatormolekül in einer Minute umgesetzt werden: T=34.

Zum Vergleich seien Wechselzahlen einiger anderer, Fe^{III} enthaltender Katalysatoren genannt

Haemin	5,8	(pH 7.o , 0°C)	[26]
Fe^{III}-Triaethylentetramin	$2 \cdot 1o^4$	(pH 7,1 , 25°C)	[39]
Katalase	1o		[4o]

Berechnen wir mit obigen Konstanten nach Gleichung (14) die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom pH bei den Konzentrationen $[FePTS]_{tot} = 2,5 \cdot 1o^{-5}$ M und $[H_2O_2] = 1,25 \cdot 1o^{-3}$ M, so erhalten wir die mit ausgefüllten Punkten markierte Kurve in Fig. 3.12.

Als Vergleich ist die unter denselben Bedingungen experimentell ermittelte Kurve eingetragen. Die Abweichung im oberen pH-Gebiet ist wahrscheinlich nicht auf die Hydrolyse von FePTS zurückzuführen. Eine mögliche Ursache könnte das Auftreten eines neuen Katalysators in diesem pH-Gebiet sein. Diesen Punkt wollen wir im Anschluss an die Besprechung des Verhaltens im schwach sauren Gebiet eingehender diskutieren.

Was die Abweichung im schwach sauren pH-Gebiet betrifft, so ist es interessant, festzustellen, dass die Differenz zwischen den Punkten der berechneten und der experimentell ermittelten Kurve ein recht konstantes v_o ergibt:

pH	$v_{gem} - v_{ber}$
7.25	$1,04 \cdot 1o^{-5}$ $Mmin^{-1}$
6.84	$2,59 \cdot 1o^{-5}$
6.42	$2,13 \cdot 1o^{-5}$
6.oo	$1,82 \cdot 1o^{-5}$
5.80	$1,45 \cdot 1o^{-5}$
5.50	$1,23 \cdot 1o^{-5}$

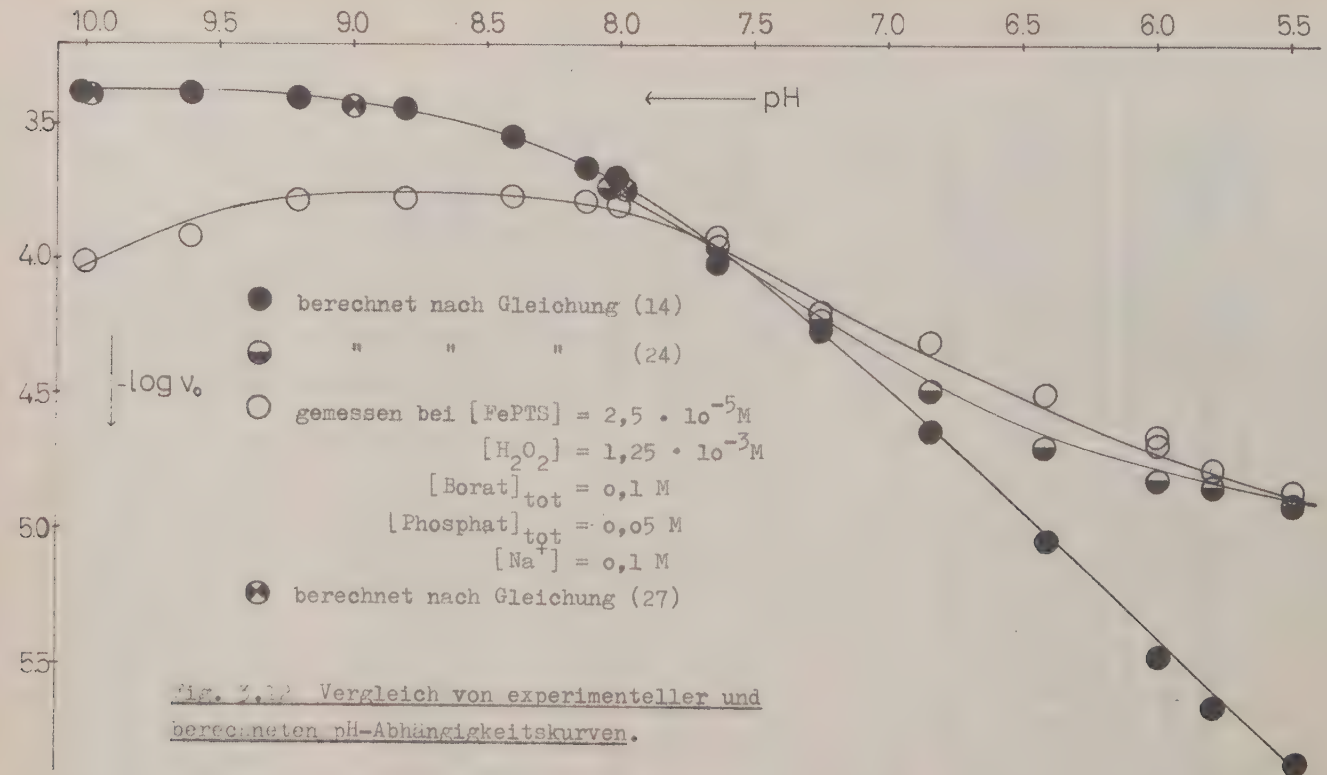


Fig. 3.12 Vergleich von experimenteller und berechneten pH-Abhängigkeitskurven.

Daraus schliessen wir auf die Existenz einer unterlagerten, pH-unabhängigen Reaktion in diesem pH-Bereich[1].

Bei pH 5.50 ist die erwähnte pH-unabhängige Reaktion die Hauptreaktion (vgl. Fig. 3.12) und somit lassen die bei diesem pH ermittelten Reaktionsordnungen von FePTS und H_2O_2 (Fig. 3.2 und 3.8) Schlüsse auf den Mechanismus dieser Reaktion zu.

---

1) Wir versuchten auch, zur Abklärung der Verhältnisse die Methode von Schubert et al.[41], welche von Griesser et al.[42] beim Cu^{2+}-2,2'-Bipyridin-System mit Erfolg angewendet wurde, zu benutzen. Diese Methode wendet keine steady-state-Näherung an. Wir gingen von der Annahme aus, dass für die Gesamtreaktion das Geschwindigkeitsgesetz

$$v_o = k \cdot \frac{[FePTS]}{[H^+]} [H_2O_2] + k' \cdot \frac{[FePTS]}{X} [H_2O_2] \quad (a)$$

gelte. Da bei den Experimenten nur das pH variiert wird, ist $[H_2O_2]$ konstant und es ergibt sich die vereinfachte Gleichung

$$v_o = k_1'[FePTS]/[H^+] + k_2'[FePTS]/X \quad (b)$$

Man dividiert die ganze Gleichung durch $[FePTS]/[H^+]$ und erhält

$$v_o[H^+]/[FePTS] = k_1 + k_2[H^+]/X \quad (c)$$

Trägt man $v_o[H^+]/[FePTS]$ gegen $[H^+]/X$ auf, so sollte man nun bei richtiger Wahl von X - in unserem Fall x = 1 - eine Gerade erhalten. Dies war bei unserem Beispiel nicht der Fall, obwohl mit der später im Text beschriebenen Methode gezeigt werden wird, dass die Annahme X = 1 - d.h. pH-unabhängige Reaktion - richtig ist. Das Versagen der Methode ist darauf zurückzuführen, dass mit steigendem pH immer mehr FePTS·OOH ausgebildet wird. Gleichungen a-c sind daher nicht im genannten pH-Bereich gültig, wenn $[FePTS]_{frei} = [FePTS]_{tot}$ gesetzt wird.

Die gefundenen Proportionalitäten deuten auf einen dem der pH-abhängigen Reaktion analogen Mechanismus hin:

$$FePTS + H_2O_2 \underset{k_2'}{\overset{k_1'}{\rightleftharpoons}} FePTS{\cdot}H_2O_2 \qquad (18)$$

$$FePTS{\cdot}H_2O_2 \xrightarrow{k_3'} X \qquad (19)$$

$$X + H_2O_2 \xrightarrow[\text{rasch}]{} \text{Produkte} \qquad (20)$$

Für einen solchen Mechanismus gilt, analog wie für die pH-abhängige Reaktion abgeleitet, das Geschwindigkeitsgesetz (21):

$$v_o = \frac{k_3' [FePTS]_{tot} [H_2O_2]}{\frac{k_2' + k_3'}{k_1'} + [H_2O_2]} \qquad (21)$$

Auch hier bestimmen wir die Parameter k_3' und $(k_2' + k_3')/k_1'$ aus einem Eadie-Hofstee-Diagramm (Fig. 3.13) zu

$$\frac{V_\infty}{[FePTS_{tot}]} = k_3' = 4{,}48 \text{ min}^{-1} \qquad (k_2' + k_3')/k_1' = 0{,}0105 \text{ M}$$

Für den Bereich von pH 5.50 - 8.00 können wir nun ein neues Geschwindigkeitsgesetz ableiten. Das gemessene v_o in diesem Bereich setzt sich aus den Beiträgen der pH-abhängigen und der pH-unabhängigen Reaktion zusammen. Bei der Ableitung ist zudem zu berücksichtigen, dass die Konzentration an ausgebildetem $FePTS{\cdot}OOH^-$ das Ausmass der Ausbildung von $FePTS{\cdot}H_2O_2$ beeinflusst und umgekehrt. Aus den steady-state-Gleichungen (10) und (22) und der Erhaltungsgleichung (23)

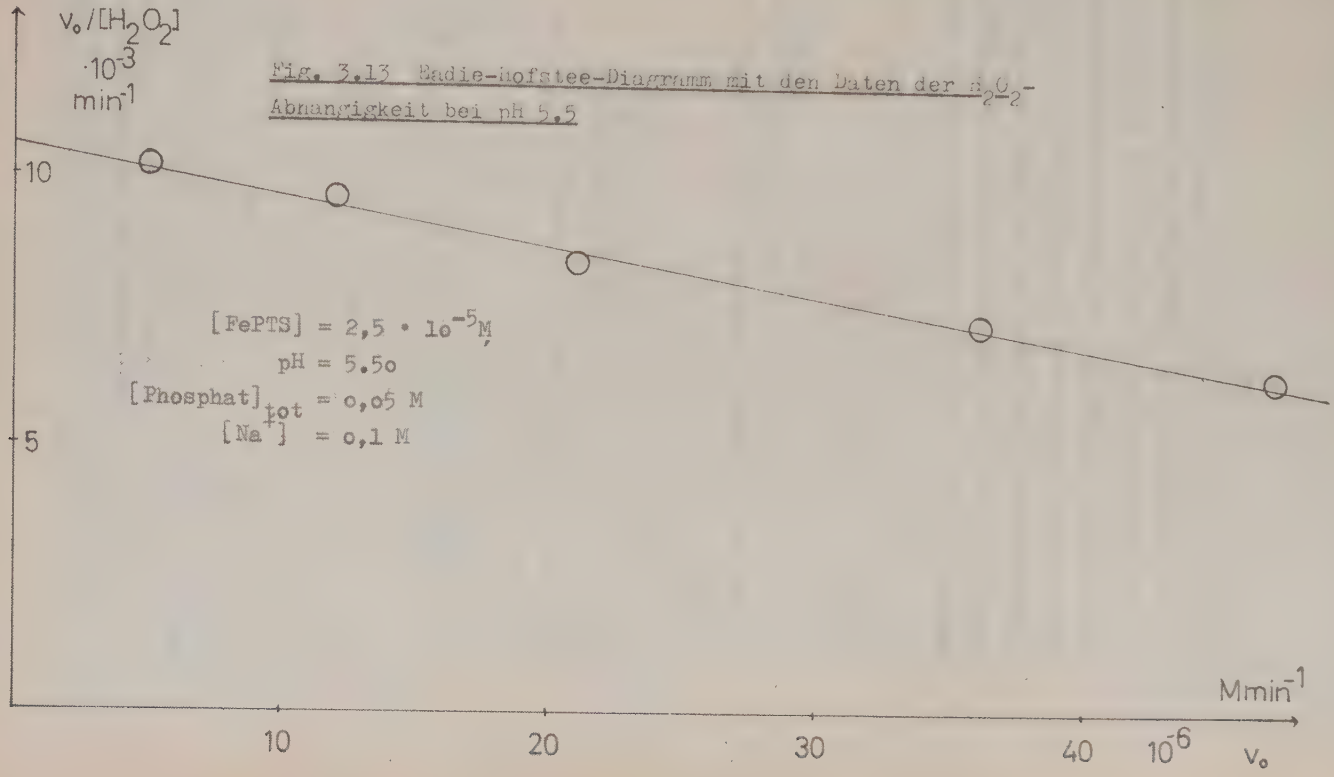


Fig. 3.13 Eadie-Hofstee-Diagramm mit den Daten der H_2O_2-Abhangigkeit bei pH 5.5

$$\frac{d[FePTS\cdot H_2O_2]}{dt} = k_1'[FePTS][H_2O_2] - (k_2'+k_3')[FePTS\cdot H_2O_2] = 0 \quad (22)$$

$$\frac{d[FePTS\cdot OOH^-]}{dt} = k_1K_A[FePTS]\frac{[H_2O_2]}{[H^+]} - (k_2+k_3)[FePTS\cdot OOH^-] = 0 \quad (1o)$$

$$[FePTS]_{tot} = [FePTS] + [FePTS\cdot H_2O_2] + [FePTS\cdot OOH^-] \quad (23)$$

lässt sich die Summengleichung

$$v_o = \frac{k_3[FePTS]_{tot}[H_2O_2]}{[H_2O_2] + \frac{k_2+k_3}{k_1K_A}[H^+]\left[1 + \frac{k_1'[H_2O_2]}{k_2'+k_3'}\right]} + \frac{k_3'[FePTS]_{tot}[H_2O_2]}{[H_2O_2] + \frac{k_2'+k_3'}{k_1'}\left[1 + \frac{k_1K_A[H_2O_2]}{[H^+](k_2+k_3)}\right]} \quad (24)$$

ableiten, welche die katalytische Aktivität im pH-Gebiet 5.5-8 beschreibt. Mit den für die Parameter der beiden Reaktionen bestimmten Werten erhalten wir die in Fig. 3.12 eingezeichnete Kurve mit halbgefüllten Punkten. Die Uebereinstimmung der gemessenen und der berechneten Kurve zwischen pH 5.5 und 8.o ist recht gut[1)], womit die Hypothese des Auftretens zweier Reaktionen nebeneinander als bewiesen gelten dürfte.

Nun wollen wir uns mit den Verhältnissen oberhalb pH 8.o näher befassen. Dass die Abweichung der experimentellen pH-

---

1) besonders in Anbetracht der Tatsache, dass die Reaktionsparameter der beiden Reaktionen nur unter Bedingungen, unter welchen jeweils die andere Reaktion noch einen spürbaren Anteil an die Gesamtgeschwindigkeit liefert, bestimmt werden konnten.

Abhängigkeitskurve in diesem Gebiet von der mit Gleichung (14) berechneten wahrscheinlich nicht auf das Konto der Hydrolyse des Katalysators geht, vermuten wir auf Grund der folgenden Ueberlegungen. Unter der Annahme, dass im pH-Bereich 8-1o unter den Messbedingungen der pH-Abhängigkeitskurve nur eine Hydrolyse vom Typ

$$2\ \mathrm{FePTS} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons (\mathrm{FePTS})_2\mathrm{OH}^- + \mathrm{H}^+ \qquad (2)$$

auftritt (vgl. 3.1.1), ist es möglich, die Hydrolyse im Geschwindigkeitsgesetz rechnerisch zu berücksichtigen. Diese Annahme ist vernünftig, da die Totalkonzentration von FePTS in den der pH-Abhängigkeitskurve zugrundeliegenden Experimenten 2o mal kleiner ist als bei der Titration. Bei einem Gleichgewicht vom obigen Typ verschiebt sich der Beginn der Hydrolyse mit sinkender Totalkonzentration der hydrolysierenden Partikel gegen höhere pH-Werte.

Da die pH-unabhängige Reaktion bei höheren pH-Werten als 7.5 keine Rolle mehr spielt (vgl. Fig. 3.12), berücksichtigen wir bei der folgenden Berechnung nur die pH-abhängige Reaktion.

Zur Ermittlung eines die Hydrolyse berücksichtigenden Geschwindigkeitsgesetzes für den pH-Bereich 8.o-1o.o benützen wir folgende vier Ausgangsgleichungen:

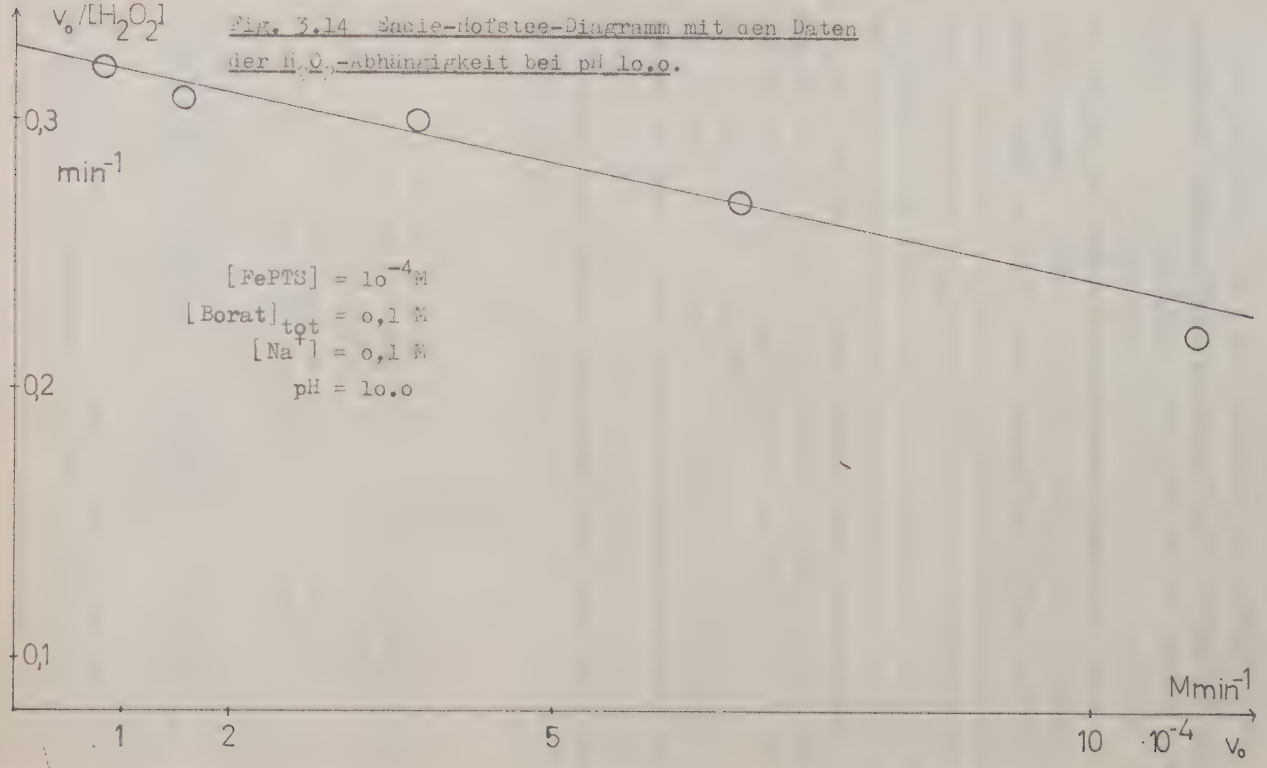
$$\frac{[(\mathrm{FePTS})_2\mathrm{OH}^-][\mathrm{H}^+]}{[\mathrm{FePTS}]^2} = K_H \qquad (25)$$

$$\frac{d[\mathrm{FePTS{\cdot}OOH}^-]}{dt} = k_1 K_A [\mathrm{FePTS}] \frac{[\mathrm{H_2O_2}]}{[\mathrm{H}^+]} - (k_2+k_3)[\mathrm{FePTS{\cdot}OOH}^-] = 0 \qquad (1o)$$

$$[\mathrm{FePTS}]_{tot} = [\mathrm{FePTS}] + 2\,[(\mathrm{FePTS})_2\mathrm{OH}^-] + [\mathrm{FePTS{\cdot}OOH}^-] \qquad (26)$$

$$v_o = k_3[\mathrm{FePTS{\cdot}OOH}^-] \qquad (13)$$

Fig. 3.14 Eadie-Hofstee-Diagramm mit den Daten der H_2O_2-Abhängigkeit bei pH 10.0.



Sie führen uns zu dem neuen Geschwindigkeitsgesetz

$$v_o = \frac{k_3[H_2O_2]\sqrt{([H_2O_2]+\frac{k_2+k_3}{k_1K_A}[H^+])^2+8\frac{[k_2+k_3]^2}{[k_1K_A]}[H^+]K_H[FePTS]_{tot}} - 4\left[\frac{k_2+k_3}{k_1K_A}\right]^2 K_H[H^+]}{4\left[\frac{k_2+k_3}{k_1K_A}\right]^2 K_H[H^+]} - \frac{k_3[H_2O_2]([H_2O_2] + \frac{k_2+k_3}{k_1K_A}[H^+])}{4\left[\frac{k_2+k_3}{k_1K_A}\right]^2 K_H[H^+]} \quad (27)$$

welches die katalytische Aktivität oberhalb pH 8.o beschreiben sollte, vorausgesetzt, dass $FePTS{\cdot}OOH^-$ in diesem Bereich die einzige zu einem H_2O_2-Zerfall führende Partikel ist. Berechnen wir nun v_o unter Verwendung der experimentell bestimmten Parameter k_3, $(k_2+k_3)/k_1K_A$ und K_H und der Messkonzentrationen von H_2O_2 und FePTS im pH-Bereich 8–lo (Fig. 3.12), so zeigt sich, dass die nach Gleichung (14) berechnete Kurve mit der nach Gleichung (27) bestimmten praktisch übereinstimmt. Das bedeutet, dass die Hydrolyse des Katalysators unter diesen experimentellen Bedingungen kaum ins Gewicht fällt. Infolgedessen muss die Annahme, dass $FePTS{\cdot}OOH^-$ in diesem pH-Gebiet die einzige zu einem H_2O_2-Zerfall führende Partikel ist, falsch sein. Zu diesem Schluss führen auch noch weitere Befunde experimenteller Art. Ermittelt man nämlich aus einem Eadie-Hofstee-Diagramm (Fig. 3.14) mittels Regressionsrechnung k_3 mit den Daten der H_2O_2-Abhängigkeit bei pH lo.o (Fig. 3.5), so findet man einen Wert von 34,7 min^{-1}. K_M beträgt 1,o5 · lo^{-2}M. Die Tatsache, dass k_3 bei pH lo.o etwa doppelt so gross ist wie bei pH 7.25, legt den Schluss nahe, dass bei diesem pH ein neuer Katalysator vorhanden ist.

Würde der ursprünglich vermutete Katalysator FePTS durch die Hydrolyse kompetitiv gehemmt werden, dann müsste k_3 unverändert sein (vgl. ausserdem Fussnote Seite 53).

Die Hypothese von einem weiteren Katalysator lässt sich mit Hilfe der Unterschiede in den Ionenstärkeeinflüssen bei pH 7.25 und 9.2o ebenfalls untermauern (vgl. Fig. 3.1o):

Reagieren zwei Partikel A und B miteinander unter Bildung eines Uebergangszustandes $AB^{\neq}$, welcher mit der Geschwindigkeit v zerfällt, wobei k die entsprechende Geschwindigkeitskonstante sei, dann wird die Abhängigkeit von k von der Ionenstärke μ bei kleiner Ionenstärke durch die Gleichung

$$\log k = \log k_o + 1{,}o2 \cdot z_A \cdot z_B \cdot \sqrt{\mu} \qquad (28)$$

beschrieben, wobei k_o die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei $\mu = 0$ ist und z_A und z_B die Ladungen der Partikel A und B sind [43]. Bei höheren Ionenstärken muss noch ein weiteres Glied $o{,}434 \cdot \beta\mu$ berücksichtigt werden, sodass sich Gleichung (28) zu

$$\log k = \log k_o + 1{,}o2 \cdot z_A \cdot z_B \cdot \sqrt{\mu} + o{,}434 \cdot \beta\mu \qquad (29)$$

erweitert [43]. Gleichung (29) wollen wir nun auf unser FePTS-System anwenden. Bei pH 7.25 vermuten wir als Katalysator FePTS, welche auf dem Zentralatom eine positive Ladung trägt[1]. Dieser Katalysator reagiert mit OOH^-, einer einfach negativ geladenen Partikel. Somit müssten wir experimentell bei Ionenstärken, wo das Glied $o{,}434 \cdot \beta\mu$ noch nicht signifikant in Erscheinung tritt, eine Abnahme der Geschwindigkeit[2]

---

1) Die vier negativ geladenen Sulfogruppen befinden sich relativ weit entfernt vom Aktivzentrum und haben dehalb wohl nur einen sekundären Einfluss.

2) In Fig. 3.1o ist anstelle von k_3 die Reaktionsgeschwindigkeit v_o aufgetragen; dies ist erlaubt, da alle Grössen im Geschwindigkeitsgesetz konstant gehalten werden.

beobachten, wenn wir sie gegen $\sqrt{\mu}$ auftragen, und zwar sollte eine Steigung von etwa -1 resultieren. Nun finden wir in Fig. 3.1o tatsächlich eine Abnahme von log v_o mit steigender $\sqrt{\mu}$, die Steigung der Kurve beträgt jedoch nur ca. -o,3. Dies ist möglicherweise auf die sekundäre Wirkung der negativen Sulfogruppen zurückzuführen (vgl. Fussnote Seite 49). Der nachfolgende Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit, den wir auch bei pH 9.2o und auch bei $Co^{II}PTS$ (vgl. 3.2.5) beobachten, kann durch das nun ins Gewicht fallende Glied $o,434 \cdot \beta\mu$ verursacht sein (β ist eine empirische Grösse und von der Ladung der beteiligten Partikeln zumindest nicht in einfacher Weise abhängig [43]. Die Ionenstärkeabhängigkeit der Messreihe bei pH 9.2o ist bei kleineren Ionenstärken etwa Null (Fig. 3.1o). Das bedeutet wahrscheinlich, dass mindestens eine der am Uebergangszustand beteiligten Partikeln ungeladen ist. Wir beobachten hier nur den möglicherweise durch das Glied $o,434 \cdot \beta\mu$ verursachten Anstieg der Katalyse bei höheren Ionenstärken. Auch dies begründet die Annahme eines neuen Katalysators.

Wir haben nun also festgestellt, dass es - um unsere experimentellen Befunde erklären zu können - notwendig ist, im pH-Gebiet 8-1o das Auftreten eines neuen Katalysators zu postulieren. Aufgrund unserer Ergebnisse muss ein solcher Katalysator folgenden Forderungen genügen:

- Er muss mit H_2O_2 ein 1:1-Addukt bilden. Dies geht aus der H_2O_2-Abhängigkeit bei pH 1o.o hervor (Fig. 3.5).
- Mindestens eine der an diesem Addukt beteiligten Partikeln muss ungeladen sein[1)]. Dies geht aus der Ionenstärkeabhängigkeit bei pH 9.2o hervor (Fig. 3.1o).

Aus der Tabelle 3.1 ist ersichtlich, dass zwischen pH 8 und 1o - unter Berücksichtigung der Hydrolyse von FePTS - nur

1) Die Ladung der Sulfogruppen wird vernachlässigt, da sie relativ weit vom aktiven Zentrum, d.h. dem Fe-Ion, entfernt sind.

die Partikeln FePTS und $FePTS{\cdot}OOH^-$ in nennenswerten Konzentrationen auftreten.

Tabelle 3.1 Anteile der Partikeln FePTS, $FePTS{\cdot}OOH^-$ und $(FePTS)_2OH^-$ in Prozenten der FePTS-Totalkonzentration[1].

pH	% FePTS	% $FePTS{\cdot}OOH^-$	% $(FePTS)_2OH^-$
8.o	54,2	42,4	3,4
9.o	11,1	87,8	1,1
1o.o	1,24	98,7	o,o6

Hierbei fällt auf, dass bei pH 1o.o praktisch das gesamte Fe^{III}-Phthalocyanintetrasulfonat als $FePTS{\cdot}OOH^-$ vorliegt. Die in Frage kommenden Komplexbildungsreaktionen zwischen dem im pH-Bereich zusätzlich postulierten Katalysator und

---

1) Berechnet mit den Gleichungen

$$[FePTS] = \frac{\sqrt{\left[[H^+]+\frac{k_1K_A[H_2O_2]}{k_2+k_3}\right]^2 + 8K_H[H^+][FePTS]_{tot}} - \left[[H^+]+\frac{k_1K_A[H_2O_2]}{k_2+k_3}\right]}{4\,K_H}$$

und

$$[FePTS{\cdot}OOH^-] = \frac{[H_2O_2]\sqrt{\left[[H_2O_2]+\frac{k_2+k_3}{k_1K_A}[H^+]\right]^2 + 8\frac{[k_2+k_3]^2}{[k_1K_A]}[H^+]K_H[FePTS]_{tot}}}{4\left[\frac{k_2+k_3}{k_1K_A}\right]^2[H^+]K_H}$$

$$- \frac{[H_2O_2]([H_2O_2]+\frac{k_2+k_3}{k_1K_A}[H^+])}{4\left[\frac{k_2+k_3}{k_1K_A}\right]^2[H^+]K_H}$$

die aus den Gleichungen (1o), (25) und (26) abgeleitet wurden, für die bei der pH-Abhängigkeit (Fig.3.1) verwendeten Konzentrationen von H_2O_2 und FePTS.

und H_2O_2 bzw. OOH^- sind die folgenden:

a) $FePTS + H_2O_2 \rightleftharpoons FePTS \cdot H_2O_2$

b) $FePTS + OOH^- \rightleftharpoons FePTS \cdot OOH^-$

c) $FePTS \cdot OH^- + H_2O_2 \rightleftharpoons FePTS \cdot OH^- \cdot H_2O_2$

d) $FePTS \cdot OH^- + OOH^- \rightleftharpoons FePTS \cdot OH^- \cdot OOH^-$

e) $FePTS \cdot OOH^- + H_2O_2 \rightleftharpoons FePTS \cdot OOH^- \cdot H_2O_2$

f) $FePTS \cdot OOH^- + OOH^- \rightleftharpoons FePTS \cdot (OOH^-)_2$

Dabei scheiden die Varianten b, d und f zum Vornherein aus, da wir in diesen drei Fällen im pH-Gebiet zwischen pH 8 und lo eine pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit kleiner als Null messen müssten. Variante a stellt die pH-unabhängige Reaktion dar, welche wir bei tieferen pH-Werten gefunden haben. Die Konstante ihres geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes haben wir zu 4,5 min^{-1} bestimmt. Da diejenige der Reaktion bei pH lo 34,7 min^{-1} beträgt, scheidet auch diese Variante aus. Auch gegen c sprechen schwerwiegende Gründe. Wir haben durch Berechnung gefunden (Tab. 3.1), dass die Partikel $(FePTS)_2OH^-$ unter den Messbedingungen im pH-Bereich 8 - lo nicht in nennenswertem Ausmass existiert. Bei einer Titration im H_2O_2-freien Milieu tritt mit steigendem pH - wie in 3.1.1 beschrieben - zuerst die Partikel $(FePTS)_2OH^-$ auf, dann scheinen sich grössere sandwichartige Assoziate aufzubauen und bestenfalls bei ganz hohen pH-Werten könnten eventuell diskrete $FePTS \cdot OH^-$-Ionen vorliegen. Es ist deshalb nicht einzusehen, weshalb in einem Bereich, wo wegen der bevorzugten Ausbildung von $FePTS \cdot OOH^-$ nicht einmal $(FePTS)_2OH^-$ in nennenswertem Ausmass existiert, $FePTS \cdot OH^-$ auftreten soll. Variante e hingegen kommt für eine Erklärung der experimentellen Befunde in Frage. Dass die Partikel $FePTS \cdot OOH^-$ bei pH lo in grossen Konzentrationen auftritt, kann aufgrund unserer Berechnungen (Tab. 3.1) als gesichert gelten[1]. Diese Parti-

1) Dasselbe kann aus der H_2O_2-Abhängigkeit in Fig. 3.6 ersehen werden, die Sättigungscharakter zeigt.

kel ist, wie wir gezeigt haben, selbst zu einer zum H_2O_2-Zerfall führenden Reaktion fähig. Nehmen wir jedoch an, dass sie mit einem H_2O_2 zu einem neuen, schneller zerfallenden Addukt weiterreagiert, dann müsste die gemessene Reaktion rascher sein als diejenige, die unter der Annahme berechnet ist, $FePTS{\cdot}OOH^-$ sei die alleinige zerfallende Partikel. Wir messen aber im Gegenteil eine langsamere Reaktion (vgl. Fig. 3.12). Wir stehen also vor dem Problem, erklären zu müssen, wie es möglich ist, dass durch das Entstehen eines aktiveren Produkts die Reaktion langsamer wird. Dies ist nur möglich, wenn wir eine weitere Partikel postulieren. Diese muss durch kompetitive Hemmung von $FePTS{\cdot}OOH^-{\cdot}H_2O_2$ entstehen können. Wäre dem nicht so, dann müsste die Ursache der geringeren Aktivität in diesem pH-Gebiet eine kleinere Konstante des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts (kleiner als die der Reaktion $FePTS{\cdot}OOH^- \longrightarrow X$) sein[1], und dies ist nicht der Fall. Hingegen messen wir eine relativ grosse Michaeliskonstante von etwa $10^{-2}M$. Es ist also möglich, dass sie einen durch kompetitive Hemmung bestimmten Faktor enthält.

Als einzigen Hemmer in diesem System können wir uns das OH^--Ion denken. Dieses könnte sowohl OOH^- wie H_2O_2 von ihrer Haftstelle verdrängen. Eine Verdrängung des ersteren ist wegen der grossen Stabilität des $FePTS{\cdot}OOH^-$-Adduktes ($K_{Diss} = 2{,}4 \cdot 10^{-7}M$, berechnet aus $K_M = (k_2+k_3)/k_1$ unter der Annahme,

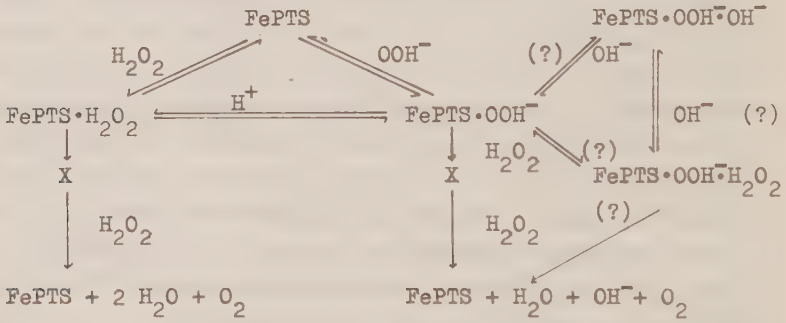
---

1) Nur eine kompetitive Hemmung äussert sich nicht in einer Veränderung der Konstante des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts, sondern als ein in die Michaeliskonstante eingehender Faktor $(1 + I/K_I)$ (I = Inhibitorkonzentration, K_I = Dissoziationskonstante des Katalysator-Inhibitor-Addukts. Eine Vergrösserung der Inhibitorkonzentration bewirkt ein Ansteigen der Michaeliskonstante, was eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit ohne Veränderung der Konstante des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts zur Folge hat.

dass $k_2 \gg k_3$) unwahrscheinlich. Infolgedessen scheint es uns vernünftig, eine kompetitive Hemmung des Katalysators $FePTS \cdot OOH^-$ durch OH^- unter Bildung einer Partikel $FePTS \cdot OOH^- \cdot OH^-$ anzunehmen, welche weniger aktiv ist als $FePTS \cdot OOH^- \cdot H_2O_2$.

Mit diesem Bild lässt sich, wie wir glauben, die katalytische Aktivität von $Fe^{III}PTS$ im ganzen untersuchten pH-Gebiet erklären.

Fassen wir nun die mutmasslichen Verhältnisse bei der FePTS-katalysierten H_2O_2-Disproportionierung in einem Schema zusammen:



3.1.2.8 Vergleich mit den Ergebnissen von Kremer bei Hämin.

Euler und Josephson [44] fanden bei der Hämin-katalysierten H_2O_2-Disproportionierung, dass die zerfallende Partikel aus H_2O_2 und Hämin zusammengesetzt ist. Kremer dehnte diese Untersuchungen aus und verfolgte die Kinetik der Reaktion im schwach sauren [25] und im schwach alkalischen Bereich [27]. Dabei fand er, dass im sauren Milieu die Reaktion mit steigendem pH schneller wird, was er darauf zurückführte, dass das Hämin-H_2O_2-Addukt ein Proton verliert, bevor es zerfällt. Im Alkalischen nimmt laut Kremer die Reaktionsgeschwindigkeit infolge Hydrolyse des Hämins wieder ab. (Unsere eigenen Versuche bestätigen dieses Verhalten von Hämin,

siehe Fig. 3.1).

Spektrophotometrisch äussert sich die Addition von H_2O_2 an Hämin nicht [44]. Dieselbe Erfahrung machten wir mit dem FePTS, soweit wir dies wegen der oxydativen Zerstörung beurteilen konnten. Fassen wir Kremers Ergebnisse in einem Schema zusammen:

$$Hm + H_2O_2 \rightleftharpoons Hm \cdot H_2O_2$$
$$Hm \cdot H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + Hm \cdot OOH^-$$
$$Hm \cdot OOH^- \longrightarrow \text{Produkte}$$

Es handelt sich also mit Ausnahme des Auftretens einer pH-unabhängigen Reaktion, von welcher Kremer im Fall des Hämins nichts berichtet, um denselben Mechanismus, wie wir ihn beim FePTS gefunden haben. Aufgrund von kinetischen Daten ist es nicht möglich, zu entscheiden, ob zuerst ein H_2O_2 koordiniert und dann ein Proton abgespalten wird, oder ob Koordination eines OOH^- erfolgt.

In einer späteren Arbeit [26] über die von Hämin katalysierte peroxydatische Reaktion von H_2O_2 mit Ascorbinsäure postuliert Kremer als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine irreversible Transformation von $Hm \cdot OOH^-$ und vermutet, dass dieses "sekundäre Hämin-H_2O_2-Addukt" rasch mit einem zweiten Substratmolekül weiterreagiert, so wie wir das in unserem Fall aus der Tatsache, dass wir keine Bimolekularität in bezug auf H_2O_2 finden können, ableiten.

Wir haben also bei unserem System einen analogen Mechanismus gefunden, wie er für ein strukturell verwandtes System in der Literatur angegeben wird.

3.2 Katalatisches Verhalten von $Co^{II}PTS$.

3.2.1 Oxydative Zerstörung des Liganden durch H_2O_2.

Auch bei diesem System ist die oxydative Zerstörung des Komplexes vom pH abhängig. Jedoch ist oberhalb pH 6 in den ersten 15 min. der Reaktion keine Zerstörung des Liganden feststellbar (das Ausmass der Oxydation wurde an der Abnahme des Extinktionsmaximums bei 659 nm verfolgt). Bei pH 4.6 sind nach 15 min. etwa 10-15% des Komplexes abgebaut. Im Bereich von pH 6-10, auf welchen wir uns bei den kinetischen Untersuchungen beschränken, liegt demnach ein inertes System vor.

3.2.2 Einfluss des pH auf die Geschwindigkeit der katalatischen Reaktion.

In Fig. 3.15 ist wiederum der Logarithmus der Anfangsgeschwindigkeit gegen das zugehörige pH aufgetragen. Die mittlere Steigung dieser Kurve ist annähernd 0. Aus den in Fig. 3.15 miteingetragenen Punkten, welche aus Messungen bei veränderter Pufferkonzentration resultieren, geht hervor, dass auch bei diesem System die Pufferkonzentration, und zwar vom Borat- wie vom Phosphatpuffer, ohne Einfluss ist.

3.2.3 Einfluss der Katalysatorkonzentration.

Die Variation der Katalysatorkonzentration ergibt, wie aus der logarithmischen Darstellung in Fig. 3.16 folgt, die Beteiligung einer $Co^{II}PTS$-Molekel am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

3.2.4 Einfluss der H_2O_2-Konzentration.

Die Aenderung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt linear mit der Aenderung der H_2O_2-Konzentration (Fig. 3.17) und wurde bei pH 9.20, also beim selben pH wie die Aende-

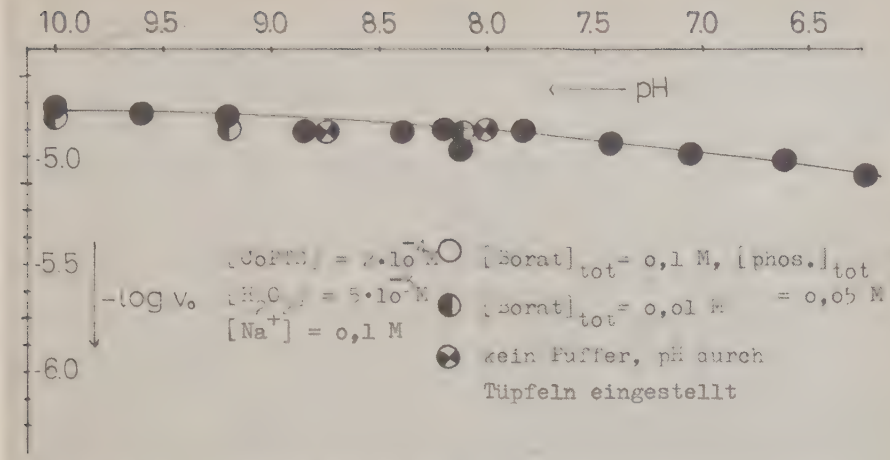


Fig. 3.15 Einfluss des pH auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

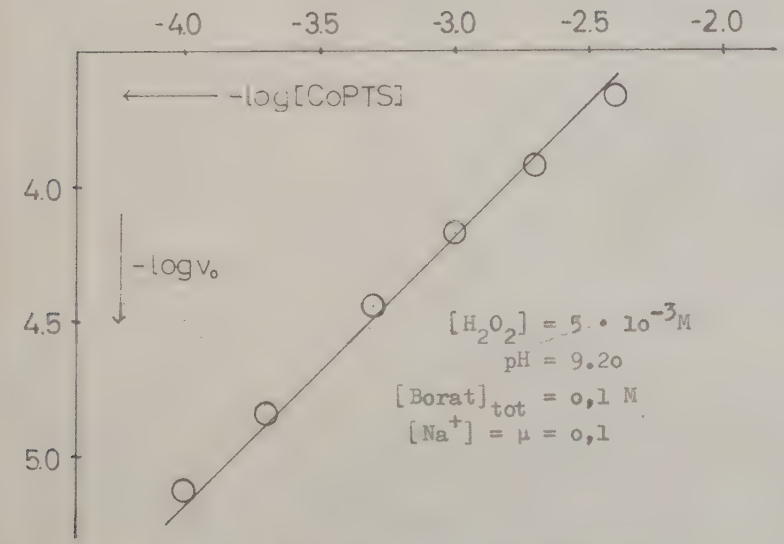


Fig. 3.16 Einfluss der Katalysatorkonzentration.

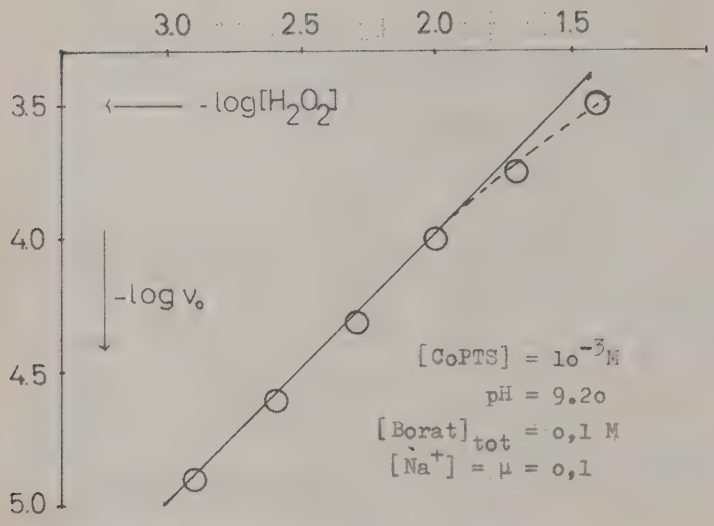


Fig. 3.17 Einfluss der H_2O_2-Konzentration.

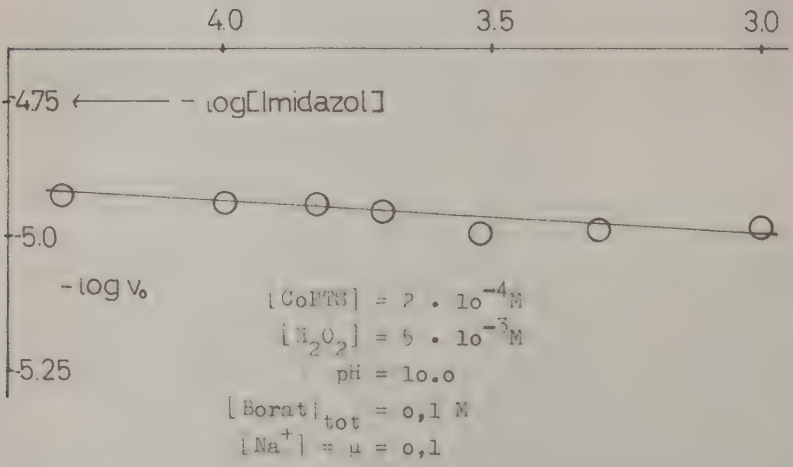


Fig. 3.18 Einfluss von Imidazol.

rung der Katalysatorkonzentration gemessen. Versuche mit H_2O_2 im Unterschuss liessen sich wegen der geringen Aktivität des Katalysators nicht durchführen, so dass nicht mit Sicherheit behauptet werden kann, nur eine Molekel H_2O_2 sei an der zerfallenden Partikel beteiligt.

3.2.5 Einfluss von Elektrolyten.

Die Auswirkung der Zugabe von Elektrolyten auf Metalltetrasulfophthalocyanine in wässeriger Lösung wurde schon beim FePTS besprochen. Nach Bernauer [16,29] dimerisiert $Co^{II}PTS$ mit steigender Elektrolytkonzentration zunehmend. Unsere Untersuchungen zeitigten folgende Ergebnisse (Fig. 3. 19): Bis zu einer Kationenkonzentration von ca. o,5 M nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Kationenkonzentration ab, was darauf hindeutet, dass das Monomere der Katalysator ist (das geht auch schon aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration hervor; andernfalls wäre die Steigung in Fig. 3.16 gleich 2). Oberhalb einer Kationenkonzentration von o,5 M bzw. einer Ionenstärke μ von o,5 steigt die Geschwindigkeit wie im Fall des FePTS plötzlich an. Ob auch hier auf diesen Anstieg ein noch rapideres Abfallen folgt, konnte nicht ermittelt werden, da oberhalb der grössten im Diagramm angegebenen Na^+-Konzentration das Tetra-Na-Salz des CoPTS auszuflocken beginnt. Signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Kationen Li^+, Na^+ und K^+ sind nicht festzustellen. In Fig. 3.2o ist der Einfluss der Na^+-Konzentration auf das Spektrum von CoPTS gemessen an der Veränderung der Extinktion an der Schulter bei 66o nm wiedergegeben. Dieses Verhalten interpretiert Bernauer [29] als Auswirkung der Verschiebung des Dimerisationsgleichgewichts gegen das Dimere bei Erhöhung der Elektrolytkonzentration. Was den Einfluss der letzteren auf die Reaktionsgeschwindigkeit betrifft, so vermuten wir, dass die

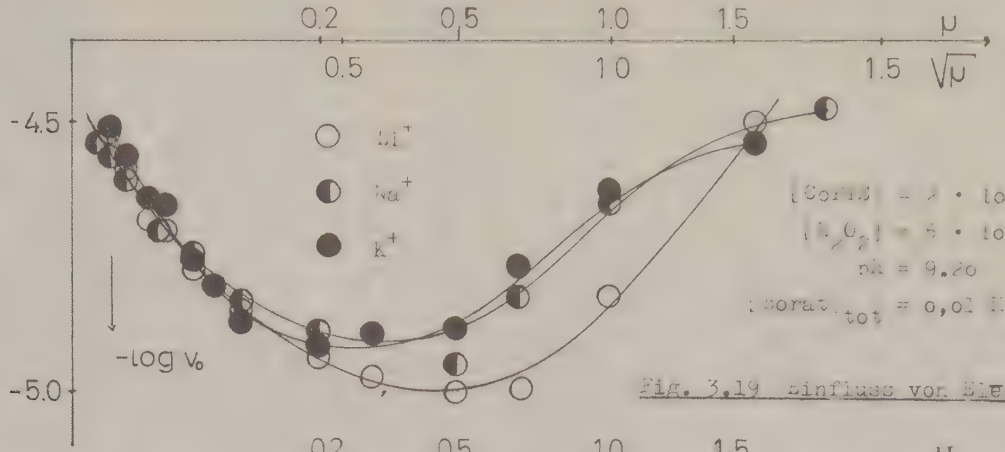


Fig. 3.19 Einfluss von Elektrolyten.

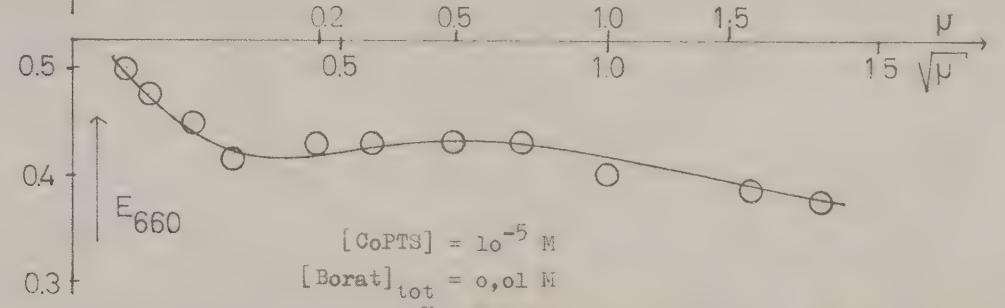


Fig. 3.20 Einfluss von Elektrolyten auf das Spektrum von CoPTS.

Abnahme der Geschwindigkeit bis zu einer Ionenstärke von o,5 auf die erwähnte Verschiebung des Dimerisationsgleichgewichtes zurückzuführen ist, denn ein kinetischer Salzeffekt ist in diesem Bereich nicht zu erwarten. Die Partikel $Co^{II}PTS$ trägt am Zentralatom keine Restladung und das zweite Glied der Gleichung

$$\log k = \log k_o + 1{,}02 \cdot z_A \cdot z_B \cdot \sqrt{\mu} + o{,}434 \cdot \beta\mu \qquad (29)$$

fällt somit weg. Den vom dritten Glied herrührenden Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit beobachten wir wie beim FePTS.

3.2.6 Einfluss von Imidazol.

Fig. 3.18 zeigt eine sehr geringe Hemmung der Katalyse durch $Co^{II}PTS$ von Imidazol an. Dies lässt auf geringe Komplexbildungstendenz zwischen CoPTS und Imidazol schliessen.

3.2.7 Diskussion.

Aufgrund einer Titrationskurve und auch spektrophotometrischer Untersuchungen muss angenommen werden, dass $Co^{II}PTS$ im Bereich von pH 2-12 nicht hydrolysiert.

Da die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen zeigen, dass eine Molekel Katalysator mit einer Molekel H_2O_2 reagiert, lässt sich folgendes mutmassliche Reaktionsschema aufstellen:

$$(CoPTS)_2 \xrightleftharpoons{K_D} 2\ CoPTS \qquad (30)$$

$$CoPTS + H_2O_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} CoPTS \cdot H_2O_2 \qquad (31)$$

$$CoPTS \cdot H_2O_2 \xrightarrow{k_3} X \qquad (32)$$

$$X + H_2O_2 \longrightarrow CoPTS + O_2 + 2\ H_2O \qquad (33)$$

Der Mechanismus scheint überraschenderweise analog zu demjenigen von FePTS bei tieferen pH-Werten zu sein. Der leichte Anstieg der pH-Abhängigkeitskurve beim CoPTS-System deutet möglicherweise auf eine pH-abhängige Reak-

tion - analog derjenigen bei pH-Werten über 7 bei FePTS - hin. Wir hoffen, dass ergänzende Versuche bei tieferen pH-Werten, welche wir demnächst durchzuführen gedenken, eine endgültige Abklärung zulassen werden.

Zu Vergleichszwecken ermittelten wir die Parameter der Geschwindigkeitsgleichung

$$v_o = \frac{k_3 [CoPTS]_{tot} [H_2O_2]}{\frac{k_2 + k_3}{k_1} + [H_2O_2]} \qquad (34)$$

für die $Co^{II}PTS$-katalysierte H_2O_2-Disproportionierung aus einem Lineweaver-Burk-Diagramm (Fig. 3.21) mit den Daten der H_2O_2-Abhängigkeit (Fig. 3.17)[1]. Für k_3 erhielten wir 1,o8 min^{-1} und für $K_M = (k_2+k_3)/k_1$ = 1,o7 · 10^{-3} M (Methode der kleinsten Fehlerquadrate, ohne Gewichtsfaktoren). Die Wechselzahl (turnover number) beträgt dann 2,16.

3.3 Die katalytischen Eigenschaften von $Co^{III}PTS \cdot OH$.

$Co^{II}PTS$, das in Lösung eine blaue Farbe besitzt, lässt sich nach den Angaben von Weber und Busch [11] in das in Lösung grüne $Co^{III}PTS \cdot OH$ überführen.

Fig. 3.22 zeigt die logarithmisch aufgetragene pH-Abhängigkeitskurve. Von pH 7 aufwärts flacht die Kurve von einer Steigung 1 in eine von Null ab, was auf die Ausbildung eines ternären Komplexes zwischen OOH^- und einer $Co^{III}PTS$ enthaltenden Partikel hindeutet. Fig. 3.23 zeigt den Einfluss der Na^+-Konzentration bzw. der Ionenstärke auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Er sieht im untersuchten Bereich gleich aus wie derjenige beim $Co^{II}PTS$, wird aber vermutlich

---

1) Die in diesem Fall ermittelten Werte sind nicht sehr genau. Wir beobachten bei der H_2O_2-Abhängigkeit nur andeutungsweise Sättigung.

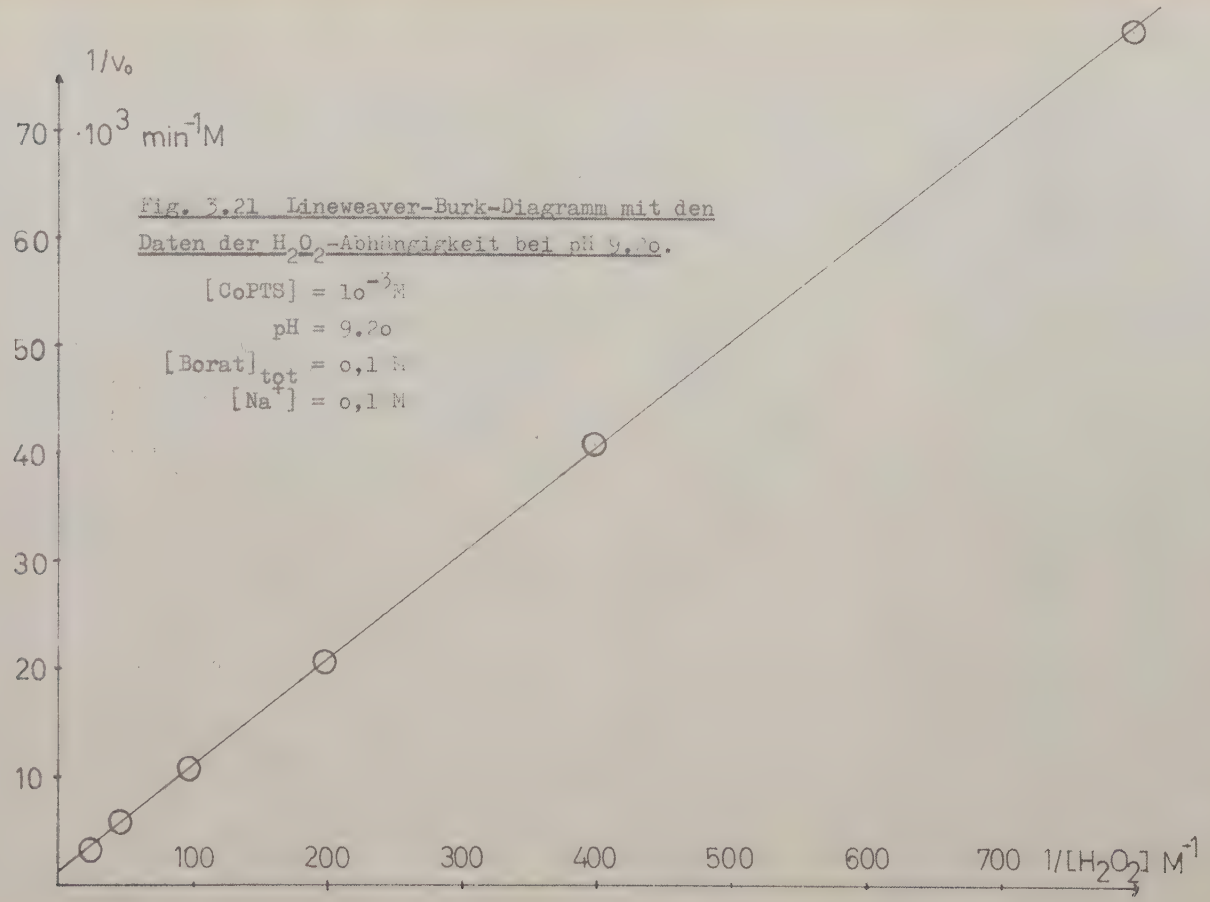


Fig. 3.21 Lineweaver-Burk-Diagramm mit den Daten der H_2O_2-Abhängigkeit bei pH 9,2o.

$[CoPTS] = 1o^{-3}$ M

pH = 9,2o

$[Borat]_{tot}$ = o,1 M

$[Na^+]$ = o,1 M

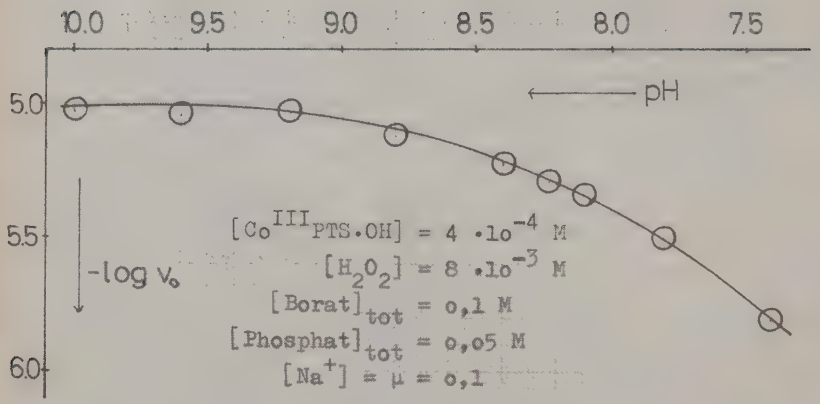


Fig. 3.22 Einfluss des pH auf die Katalyse von $Co^{III}_{PTS \cdot OH}$.

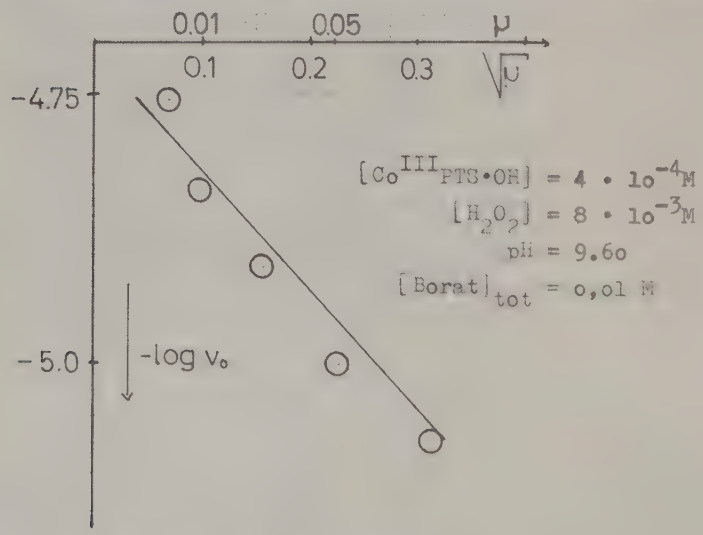


Fig. 3.23 Einfluss der Ionenstärke auf die Katalyse von $Co^{III}_{PTS \cdot OH}$.

von einem primären kinetischen Salzeffekt (vgl. Diskussion des Ionenstärkeeinflusses beim FePTS, [43]) verursacht.

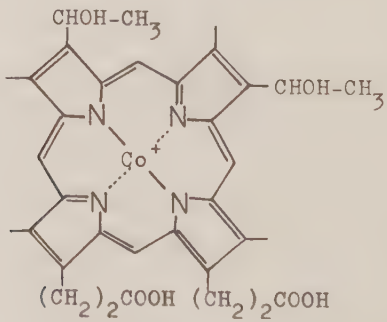
Wegen der sehr geringen Aktivität dieses Systems mussten wir auf die Untersuchung der Einflüsse der Katalysatorkonzentration und der Substratkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit verzichten. Deshalb können wir auch keinen detaillierten Mechanismus für die katalatische Reaktion dieses Systems angeben.

4. KINETIK DES Co^{III}-HAEMATOPORPHYRIN IX-H_2O_2-SYSTEMS.

4.1 Katalytisches Verhalten von Co^{III}-Haematoporphyrin IX.

Frägt man sich ganz allgemein, welche Co-Komplexe als Katalysatoren für den H_2O_2-Zerfall geeignet wären, so scheiden die meisten Co^{II}-Komplexe zum vornherein aus, da sie durch H_2O_2 und auch durch den bei der katalatischen Reaktion entstehenden Sauerstoff zu Co^{III}-Komplexen oxydiert werden. Andrerseits sind Co^{III}-Komplexe im allgemeinen kinetisch inert, was kaum auf nennenswerte katalytische Aktivität hoffen lässt.

Die Co^{III}-Corrinoid-Komplexe bilden jedoch, wohl infolge von d- -Wechselwirkungen zwischen Ligand- und Metallorbitalen, eine Ausnahme von dieser Regel (Randall und Alberty [45]). Da diese Co^{III}-Corrinoid-Komplexe nur schwer zugänglich sind, wählten wir zunächst ein leicht darstellbares Modell, von welchem ebenfalls bekannt ist [19], dass es kinetisch beträchtlich labiler ist als "normale" Co^{III}-Komplexe: das Co^{III}-Haematoporphyrin IX. Wie wir sehen werden, hat



Co^{III}-Haematoporphyrin IX

dieser Komplex für unseren Zweck recht günstige Eigenschaften. Im folgenden soll nun das katalytische Verhalten dieses Komplexes genauer untersucht werden.

4.1.I Oxydative Zerstörung des Komplexes.

Glücklicherweise wird Co^{III}-Haematoporphyrin oder CoHP, wie wir es fortan nennen, von H_2O_2 nur verhältnismässig langsam angegriffen. Bei den in der pH-Abhängigkeitsuntersuchung (s.4.1.3) verwendeten Konzentrationen von CoHP und H_2O_2 wird ersteres zwischen pH 8 und 10 innert zwei Minuten nur zu 10 % zerstört (gemessen an der Extinktionsabnahme am Maximum bei 559 nm).

4.1.2 Polymerisation und Hydrolyse.

Untersuchungen über die Polymerisation von CoHP in wässeriger Lösung scheinen bisher nicht vorzuliegen. Fleischer et al. [19] weisen in ihrer Arbeit über Substitutionsreaktionen an der 5. und 6. Koordinationsstelle des CoHP darauf hin, dass Loach und Calvin [46] am Mn^{III}-HP-System keine Anzeichen für eine Assoziation gefunden haben und übertragen dies auf CoHP. Taylor [47] untersuchte Co^{III}-Mesoporphyrin, welches sich nur dadurch von Co^{III}HP unterscheidet, dass der Ligand in 2- und 4-Stellung je eine Aethyl- statt eine 1-Hydroxyaethyl-Gruppe aufweist, und fand keine Anzeichen für eine Polymerisation. Wir selbst stellten die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes für CoHP im Konzentrationsbereich von 10^{-7} - 1,5 $\cdot 10^{-6}$M an der Soret-Bande (410 nm) und von 10^{-6} - 5 $\cdot 10^{-4}$M an der α- (559 nm) und β-Bande (525 nm)[1] fest, fanden also auch keine Anzeichen für eine Polymerisierung. Hingegen traten bei unseren im folgenden beschriebenen kinetischen Messungen Effekte auf, welche durch eine Polymerisation hervorgerufen sein könnten. Die Art des Einflusses der Konzentration positiver Ionen auf die katalytische Aktivität (s. 4.1.6) und auch die Ergebnisse der Versuche mit Inhibitoren (s. 4.2) lassen uns vermuten, dass bei diesem System doch eine Polymerisation gewissen Ausmasses durch Wechselwirkung der negativen Carboxylatgruppen einer

1) Zur Zuordnung der Banden vgl. [68].

CoHP-Molekel mit der restlichen positiven Ladung auf dem Zentralatom einer zweiten Molekel auftritt (Fig. 4)[1].

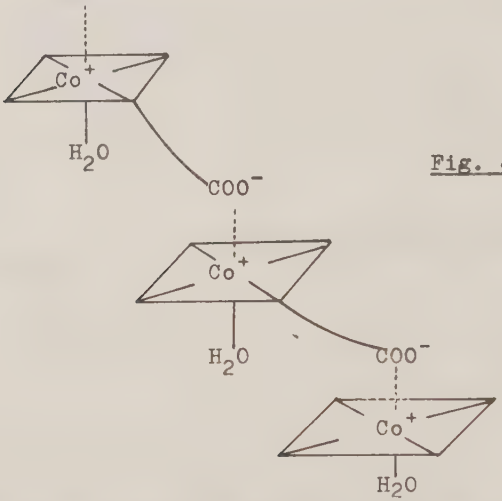


Fig. 4

Es muss aber darauf hingewiesen werden, dass die aufgefundenen Effekte zwar mit der Annahme einer Di- oder Polymerisation erklärt werden können, dass wir aber keine direkten Hinweise für eine Assoziation besitzen. Es besteht also durchaus die Möglichkeit, dass die erwähnten Effekte andere, noch ungeklärte Ursachen haben.

Für die folgenden kinetischen Betrachtungen wollen wir das CoHP-System der Einfachheit halber zunächst als vollkommen monomer betrachten, so wie dies Kremer bei seinen Studien der H_2O_2-Disproportionierung durch Hämin getan hat [24 - 27].

Was die Hydrolyse von CoHP betrifft, so haben Fleischer et al. [19] für die Reaktion

$$CoHP + H_2O \rightleftharpoons CoHP{\cdot}OH^- + H^+$$

ein pK von 10.5 angegeben. Somit liegt CoHP unterhalb pH 10

1) Die Dimerisation von Ferriporphyrinen wird von Lemberg und Legge [48] auf diese Weise erklärt.

nicht in wesentlichen Mengen hydrolysiert vor.

4.1.3 Einfluss des pH auf die katalytische Aktivität.

Fig. 4.1 zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH. Aus der Figur geht hervor, dass die Konzentration des Puffers ohne Einfluss ist.

Zwischen pH 5.7 und 6.7 beträgt die Steigung der Kurve ungefähr 1, oberhalb pH 7.5 wird die Reaktionsgeschwindigkeit pH-unabhängig. Da unterhalb pH 10 keine Hydrolyse des Katalysators auftritt, müssen wir annehmen, dass sich mit steigendem pH ein ternärer Komplex aus einer CoHP enthaltenden Partikel und OOH^- ausbildet und dass die pH-Abhängigkeitskurve eine Sättigungskurve darstellt. Dasselbe folgt auch aus der Untersuchung der $[H_2O_2]$-Abhängigkeit (4.1.5).

4.1.4 Einfluss der Katalysatorkonzentration.

Fig. 4.2 zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration. Sowohl bei einem im pH-unabhängigen Bereich liegenden pH-Wert von 9.20 wie auch bei einem im pH-abhängigen Teil liegenden pH von 6.15 erhält man eine Gerade mit einer Steigung von +1. Infolgedessen können wir die Beteiligung einer Katalysatormolekel an der Reaktion annehmen.

4.1.5 Einfluss der H_2O_2-Konzentration.

In Fig. 4.3 ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration bei pH 9.20, also im pH-unabhängigen Bereich (obere Kurve, ausgefüllte Punkte), und bei pH 6.15 im pH-abhängigen Bereich (untere Kurve, halbgefüllte Punkte) dargestellt. Die obere Kurve hat die charakteristische Form einer Sättigungskurve, d.h. sie geht von einer Steigung +1 bei kleineren H_2O_2-Konzentrationen in eine Steigung 0 bei grösseren H_2O_2-Konzentrationen über. Diese Daten ermöglichen es, mit Hilfe eines Lineweaver - Burk - Diagramms die Michaeliskonstante und die Konstante des ge-

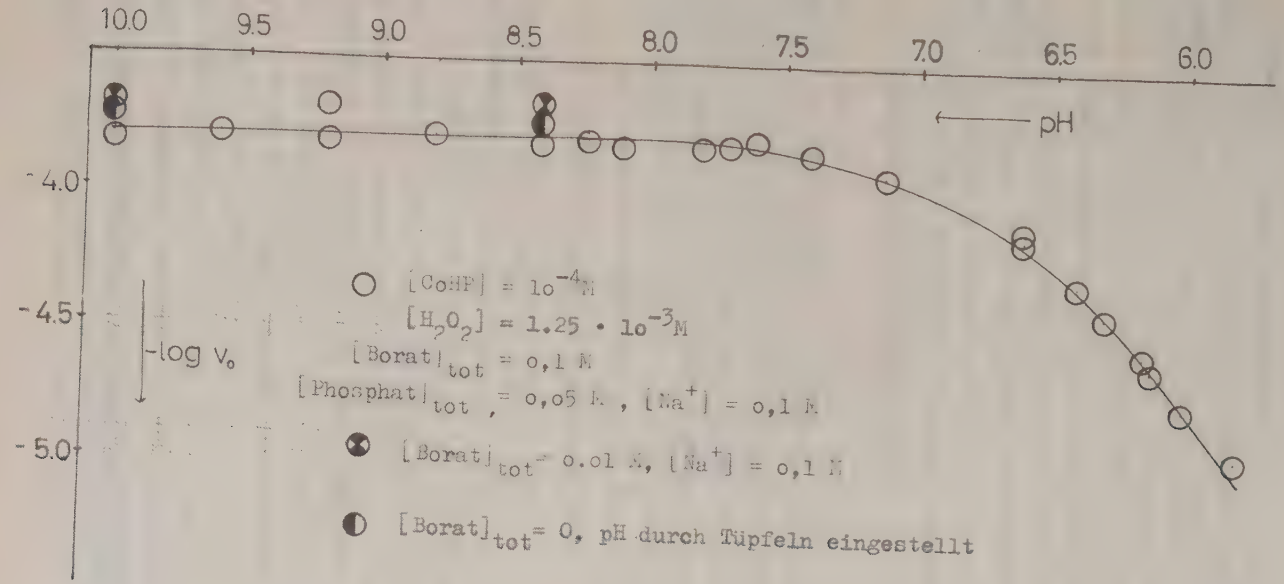


Fig. 4.1 Einfluss des pH.

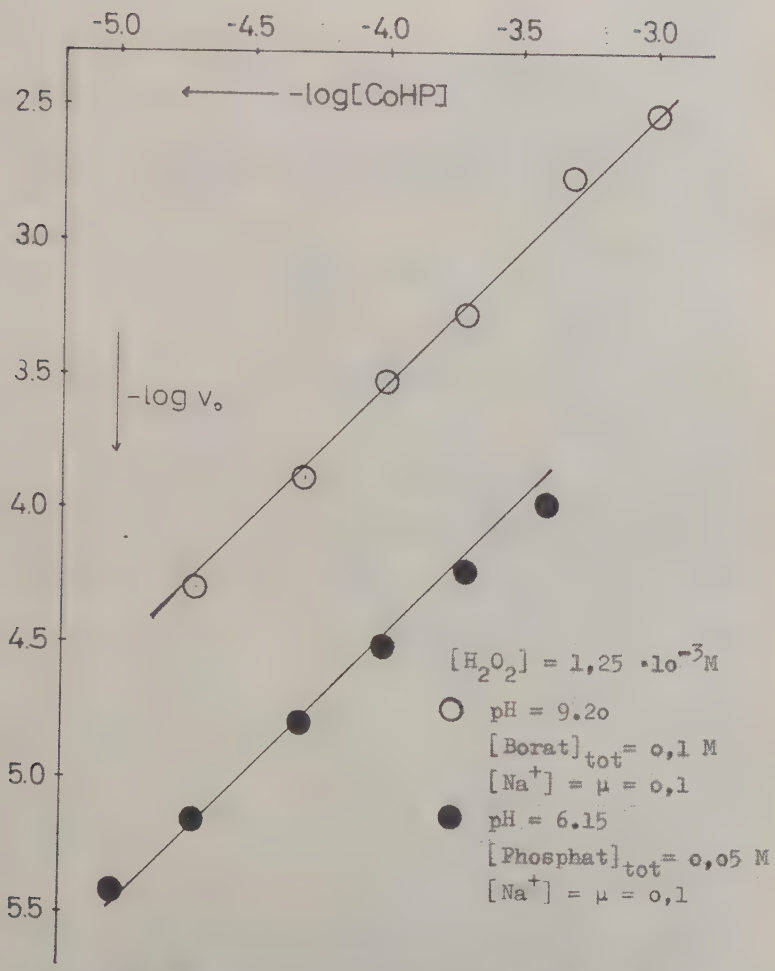


Fig. 4.2 Einfluss der Katalysatorkonzentration.

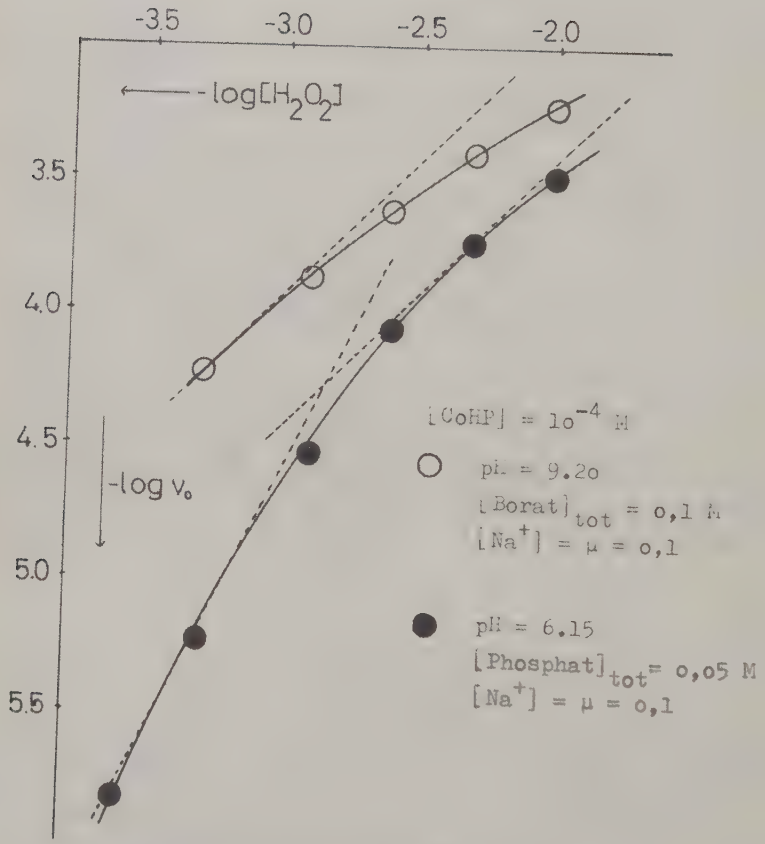


Fig. 4.3 Einfluss der H_2O_2-Konzentration.

schwindigkeitsbestimmenden Schrittes zu ermitteln (s. 4.1.7). Die untere Kurve, ebenfalls eine Sättigungskurve, beginnt bei kleinen H_2O_2-Konzentrationen mit einer Steigung +2, die bei höheren Substratkonzentrationen auf +1 zurückgeht und vermutlich bei noch höheren H_2O_2-Konzentrationen in 0 übergehen würde. Leider konnten wir aus apparativen Gründen so grosse Geschwindigkeiten, wie wir sie dann erhielten, nicht mehr messen.

Aus den beiden H_2O_2-Abhängigkeitskurven entnehmen wir, dass am zerfallenden Komplex 2 Molekeln H_2O_2 beteiligt sind, wovon eine, wie wir aus 4.1.3 wissen, als OOH^- koordiniert ist.

4.1.6 Einfluss von Elektrolyten.

Fig. 4.4 zeigt den Einfluss von $LiClO_4$, $NaClO_4$, $NaNO_3$ und KNO_3 auf die Geschwindigkeit der katalatischen Reaktion. Zwischen $NaClO_4$ und $NaNO_3$ sind keine Unterschiede zu bemerken, was darauf schliessen lässt, dass die gemessenen Effekte kationenspezifisch sind.

Bis zu einer Kationenkonzentration von etwa $5 \cdot 10^{-2}$ M ist zwar zwischen den Einflüssen von Li^+, Na^+ und K^+ kaum zu unterscheiden; dann aber beginnt beim Li^+ ein erst sanfter, dann steiler Rückgang der Katalyse, währenddem die Erhöhung der Na^+-Konzentration weiterhin einen stetigen Anstieg der Katalyse zur Folge hat. Die Kurve von K^+ verhält sich erst wie die von Na^+ und Li^+, liegt aber bei höheren Elektrolytkonzentrationen zwischen den beiden andern Kurven. Die Divergenz der Kurven lässt vermuten, dass der primäre kinetische Salzeffekt bzw. das Glied $0{,}434\beta\mu$ der Gleichung

$$\log k = \log k_o + 1{,}02 z_A z_B \sqrt{\mu} + 0{,}434\beta\mu$$

sich nicht merklich auswirkt und dass andere Effekte stärker in Erscheinung treten (das Glied $1{,}02 z_A z_B \sqrt{\mu}$ ist gleich Null, da die Ladung einer der beteiligten Partikeln H_2O_2, Null ist). Wäre die Aenderung der Reaktionsgeschwindigkeit auf den kinetischen Salzeffekt zurückzuführen, so müssten alle 1:1-wertigen Elektrolyte denselben Einfluss ausüben.

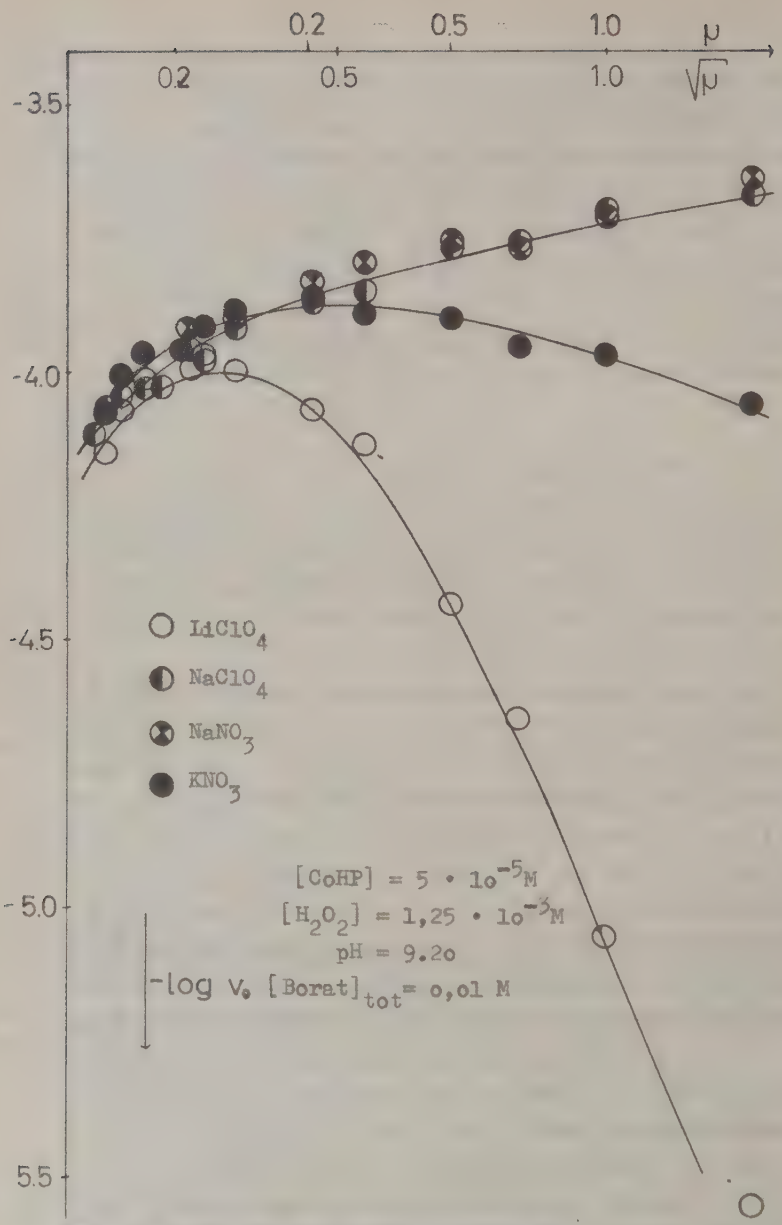


Fig. 4.4 Einfluss der Ionenstärke bzw. von Elektrolyten.

Die Reihenfolge der Ionenradien der hydratisierten Alkalimetallionen[1]

Li^+_{aq}	3,4o Å
Na^+_{aq}	2,76 Å
K^+_{aq}	2,32 Å

stimmt weder im zunehmenden noch im abnehmenden Sinn mit der Reihenfolge der Katalysenkurven überein. Dies lässt uns daran denken, dass diese Kurven durch zwei gegenläufige Effekte hervorgerufen sein könnten. So könnte man sich vorstellen, dass durch positive Ladungsträger eine bestimmte Ladungsverteilung in einem aus OOH^-, H_2O_2 und CoHP bestehenden quaternären Komplex stabilisiert wird, so dass die Zerfallsreaktion weniger wahrscheinlich wird. Dies würde eine Hemmung der Reaktion zur Folge haben. Einen stimulierenden Effekt erhielte man, setzt man Polymerisation des Katalysators von der in 4.1.2 beschriebenen Art voraus, wenn die Carboxylatgruppen der Porphyrinseitenketten mit positiven Ladungsträgern Ionenpaare bilden würden, welche die Wechselwirkung der Carboxylatgruppen mit der verbleibenden positiven Ladung auf dem Zentralatom einer benachbarten Molekel vermindern würden [2]. Bei einem gleichzeitigen Auftreten beider Effekte würde die gefundene Elektrolytabhängigkeit in grossen Zügen verständlich.

Immerhin muss festgehalten werden, dass die beschriebenen Phänomene auch andere Ursachen haben können, die zu erfassen wir nicht in der Lage sind.

---

1) vgl. [65]

2) In 4.2 werden wir sehen, dass zu einer vollständigen Hemmung der Katalyse bei höherer Na^+-Konzentration mehr Imidazol benötigt wird. Auch diese Tatsache liesse sich durch diesen Effekt erklären.

4.1.7 Zum Mechanismus.

Aus den vorhergehenden Abschnitten geht hervor, dass an der Reaktion eine Katalysatormolekel, eine Molekel H_2O_2 und ein OOH^- beteiligt sind. Aus der Tatsache, dass im pH-Gebiet, wo die Reaktion pH-abhängig verläuft, die Abhängigkeit von v_o von der Substratkonzentration quadratisch ist, die pH-Abhängigkeit jedoch linear, schliessen wir, dass sich hier ein quaternärer Komplex der Zusammensetzung $CoHP \cdot H_2O_2 \cdot OOH^-$ ausbildet. Wir wollen den vermutlichen Reaktionsablauf in einem Schema erläutern:

(1) $$H_2O_2 \overset{K_A}{\rightleftharpoons} H^+ + OOH^-$$

(2) $$CoHP + OOH^- \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CoHP \cdot OOH^- \qquad \frac{k_1}{k_2} = K^{CoHP}_{CoHP \cdot OOH^-}$$

(3) $$CoHP \cdot OOH^- + H_2O_2 \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} CoHP \cdot OOH^- \cdot H_2O_2 \qquad \frac{k_3}{k_4} = K^{CoHP.OOH^-}_{CoHP \cdot OOH^- H_2O_2}$$

(4) $$CoHP \cdot OOH^- \cdot H_2O_2 \xrightarrow{k_5} CoHP + H_2O + OH^- + O_2$$

Während beim $Fe^{III}PTS$ und beim $Co^{II}PTS$ die Beteiligung nur eines H_2O_2 vor dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gefunden wurde, finden wir hier die Assoziation von zwei Substratmolekeln. Die reaktive Partikel zerfällt also bei diesem System mit Sicherheit intramolekular zu den Produkten.

Wir wollen nun für den oben skizzierten Mechanismus das Geschwindigkeitsgesetz ermitteln. Das Vorgehen ist analog zu dem beim FePTS angewendeten Verfahren.

Die Aenderung der Konzentration der zerfallenden Partikel $CoHP \cdot OOH^- \cdot H_2O_2$ mit der Zeit beträgt

$$\frac{d[CoHP \cdot OOH^- \cdot H_2O_2]}{dt} = k_3 [CoHP \cdot OOH^-][H_2O_2] - k_4 [CoHP \cdot OOH^- \cdot H_2O_2] - k_5 [CoHP \cdot OOH^- H_2O_2] \quad (5)$$

und ist im stationären Zustand = 0. Daraus erhalten wir

$$[CoHP \cdot OOH^-] = \frac{k_4 + k_5}{k_3 [H_2O_2]} [CoHP \cdot OOH^- \cdot H_2O_2] \quad (6)$$

Für die Aenderung der freien Katalysatorkonzentration mit der Zeit gilt

$$\frac{d[CoHP]}{dt} = k_2[CoHP\cdot OOH^-] - k_1[CoHP][OOH^-] + k_5[CoHP\cdot OOH^-\cdot H_2O_2] \qquad (7)$$

Auch die Aenderung der freien Katalysatorkonzentration mit der Zeit ist im stationären Zustand gleich Null. Daraus erhalten wir, wenn für $[OOH^-]$ der Ausdruck $\frac{K_A}{[H^+]}[H_2O_2]$ eingesetzt wird,

$$[CoHP] = \frac{k_5[CoHP\cdot OOH^-\cdot H_2O_2] + k_2[CoHP\cdot OOH^-]}{k_1 \frac{K_A}{[H^+]}[H_2O_2]} \qquad (8)$$

Setzen wir (6) und (8) in die Erhaltungsgleichung

$$[CoHP]_{tot} = [CoHP] + [CoHP\cdot OOH^-] + [CoHP\cdot OOH^-\cdot H_2O_2] \quad 1) \qquad (9)$$

ein, so erhalten wir

$$[CoHP]_{tot} = \frac{\frac{k_2(k_4+k_5) + k_5}{k_3[H_2O_2]}}{k_1 \frac{K_A}{[H^+]}[H_2O_2]} [CoHP\cdot OOH^-\cdot H_2O_2] + \frac{k_4+k_5}{k_3[H_2O_2]}[CoHP\cdot OOH^-\cdot H_2O_2] + [CoHP\cdot OOH^-\cdot H_2O_2] \qquad (10)$$

---

1) Auch für H_2O_2 müsste eigentlich eine Erhaltungsgleichung verwendet werden. Die H_2O_2-Konzentration ist aber gegenüber der Katalysatorkonzentration bei allen Messungen, die zur Ermittlung von Parametern des Geschwindigkeitsgesetzes verwendet wurden, gross und $[H_2O_2]_{frei}$ kann deshalb gleich $[H_2O_2]_{tot}$ gesetzt werden.

Nach $[CoHP \cdot OOH^- \cdot H_2O_2]$ aufgelöst und in die für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt geltende Gleichung

$$v_o = k_5[CoHP \cdot OOH^- \cdot H_2O_2] \qquad (11)$$

eingesetzt, ergibt sich

$$v_o = \frac{k_5[CoHP]_{tot}\,[H_2O_2]^2}{\frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{k_4+k_5}{k_3K_A} \cdot [H^+] + \left[\frac{k_5}{k_1K_A} \cdot [H^+] + \frac{k_4+k_5}{k_3}\right] [H_2O_2] + [H_2O_2]^2} \qquad (12)$$

Dies ist das für den oben beschriebenen Mechanismus gültige Geschwindigkeitsgesetz. Zur Ermittlung der konstanten Parameter bringen wir Gleichung (12) in eine doppelt reziproke Form:

$$\frac{1}{v_o} = \frac{\frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{k_4+k_5}{k_3K_A}[H^+]}{k_5[CoHP]_{tot}} \cdot \frac{1}{[H_2O_2]^2} + \frac{\frac{k_5}{k_1K_A}[H^+] + \frac{k_4+k_5}{k_3}}{k_5[CoHP]_{tot}} \cdot \frac{1}{[H_2O_2]} + \frac{1}{k_5[CoHP]_{tot}} \qquad (13)$$

Dies ist eine Gleichung zweiten Grades der allgemeinen Form

$$y = cx^2 + bx + a$$

Die Koeffizienten a, b und c bestimmen wir, indem wir in einem Lineweaver-Burk-ähnlichen Diagramm $1/v_o$ gegen $1/[H_2O_2]$ auftragen und mit Hilfe einer Regressionsrechnung[1] mit $(v_o)^4$-Gewichtsfaktoren[2] die beste Parabel durch die Punkte, welche wir aus den Daten der quadratischen $[H_2O_2]$-Abhängigkeit erhalten haben, legen. Fig. 4.5 zeigt dieses Diagramm mit der eingezeichneten Parabel. Für die Koeffizienten erhalten wir folgende Werte:

1) Rechenverfahren s. [49]

2) Mathemat. Begründung siehe [50]

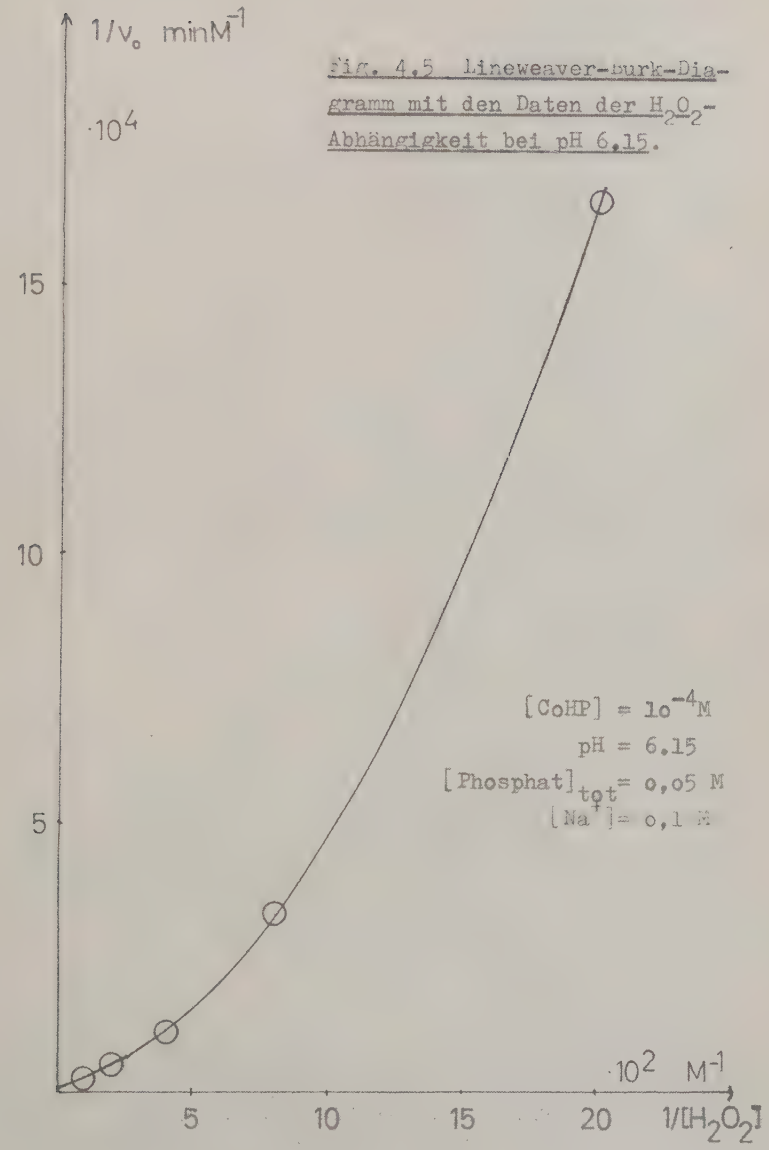


Fig. 4.5 Lineweaver-Burk-Diagramm mit den Daten der H_2O_2-Abhängigkeit bei pH 6,15.

$$a = \frac{1}{k_5[CoHP]_{tot}} = 1153{,}6 \text{ minM}^{-1}$$

Daraus $k_5 = 8{,}67 \text{ min}^{-1}$

$$b = \frac{\frac{k_5}{k_1 K_A}[H^+] + \frac{k_4 + k_5}{k_3}}{k_5[CoHP]_{tot}} = 12{,}4o \text{ min}$$

$$c = \frac{\frac{k_2 . k_4 + k_5}{k_1 \quad k_3 K_A}[H^+]}{k_5[CoHP]_{tot}} = o{,}o3926 \text{ minM}$$

Bei höheren pH-Werten - oberhalb 7.5o laut pH-Abhängigkeitskurve, Fig. 4.1 - werden die $[H^+]$ enthaltenden Glieder vernachlässigbar klein, so dass sich Gleichung (13) reduziert zu

$$\frac{1}{v_o} = \frac{\frac{k_4 + k_5}{k_3}}{k_5[CoHP]_{tot}} \cdot \frac{1}{[H_2O_2]} + \frac{1}{k_5[CoHP]_{tot}} \qquad (14)$$

Mit den Daten der bei pH 9.2o gemessenen, linearen $[H_2O_2]$-Abhängigkeit erstellen wir ein Lineweaver-Burk-Diagramm (Fig. 4.6), aus welchem wir $(k_4+k_5)/k_3$ und $k_5[CoHP]_{tot}$ bestimmen können (die beiden Parameter wurden wiederum mit dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung von $(v_o)^4$-Gewichtsfaktoren [5o] ermittelt).

Wir erhalten für

$$\frac{k_4+k_5}{k_3} = 9{,}o1 \cdot 1o^{-3} \text{ M} \quad , \quad k_5 = 11{,}4 \text{ min}^{-1}$$

Die Uebereinstimmung des gefundenen k_5 aus der quadratischen mit demjenigen aus der linearen $[H_2O_2]$-Abhängigkeit

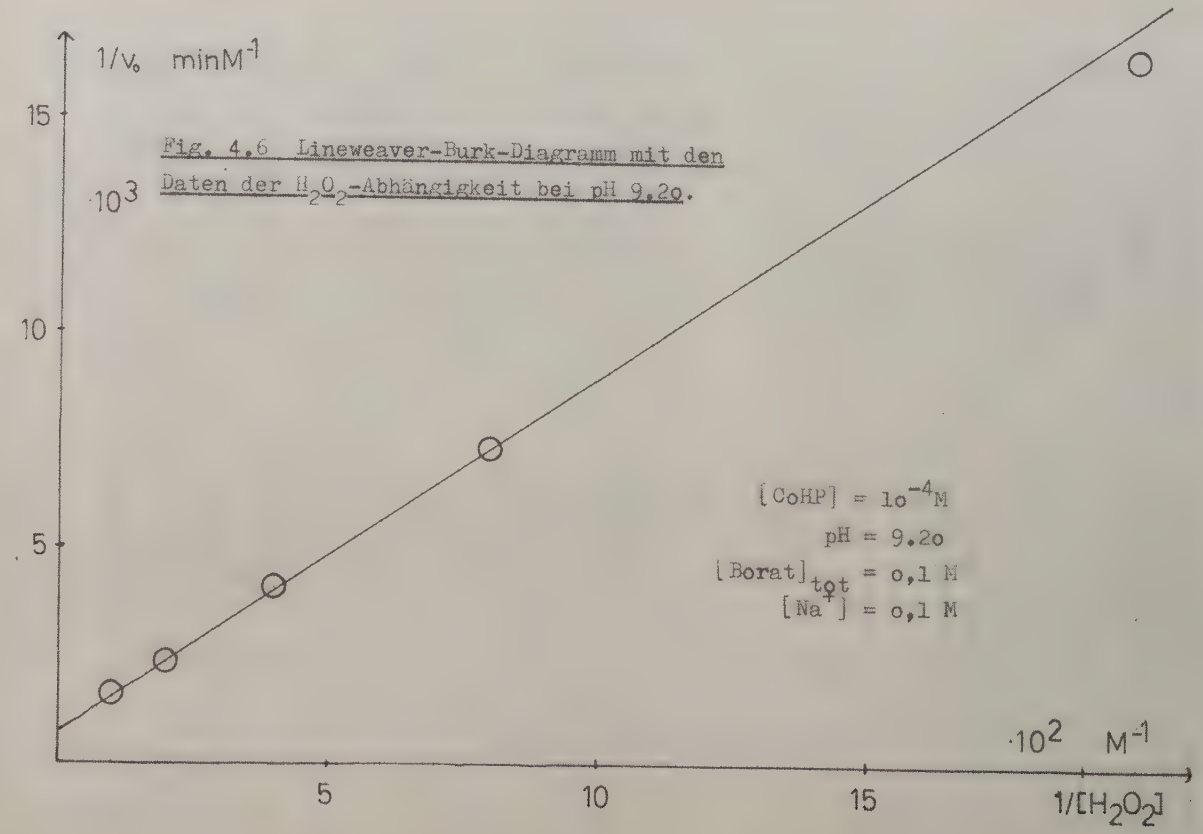


Fig. 4.6 Lineweaver-Burk-Diagramm mit den Daten der H_2O_2-Abhängigkeit bei pH 9,20.

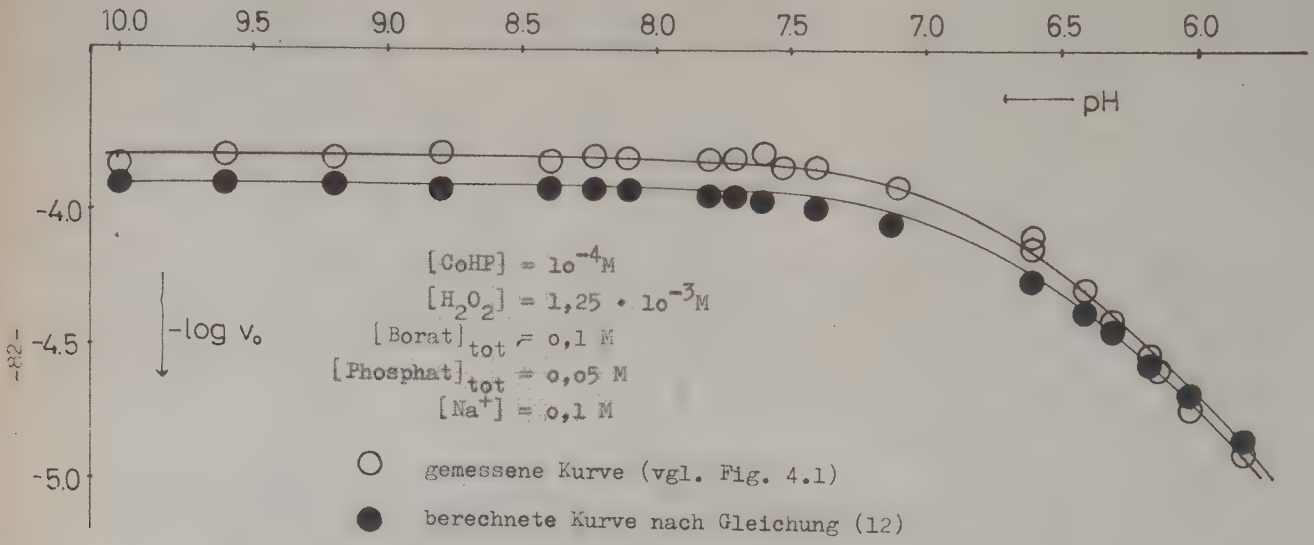


Fig. 4.7 Vergleich der berechneten und der experimentellen pH-Abhängigkeitskurven.

ist überraschend gut: 8,67 min^{-1} bzw. 11,4 min^{-1}. Setzen wir nun für k_5 den Mittelwert 10,0 min^{-1} und für $(k_4+k_5)/k_3$ 9,01 $\cdot 10^{-3}$M in die Ausdrücke für die Parameter b und c der Parabel in Fig. 4.5 ein, so erhalten wir für

$$\frac{k_1}{k_2} = 1{,}05 \cdot 10^8\ M^{-1},\quad k_1 = 1{,}35 \cdot 10^9\ M^{-1}min^{-1}$$

$$k_2 = 12{,}85\ min^{-1}$$

$\frac{k_1}{k_2} = K^{CoHP}_{CoHP\cdot OOH^-}$ ist die Stabilitätskonstante des Komplexes $CoHP\cdot OOH^-$. Die Stabilitätskonstante des zweiten Adduktes $CoHP\cdot OOH^-H_2O_2$ können wir nicht bestimmen, sondern nur abschätzen: Für den Fall, dass $k_4 \gg k_5$ ist, reduziert sich $k_3/(k_4+k_5)$ zu k_3/k_4, eben dieser Stabilitätskonstanten. Unser für $k_3/(k_4+k_5)$ gefundener Wert von $1{,}11 \cdot 10^2 M^{-1}$ stellt somit eine obere Grenze für diese Konstante dar.

k_5 multipliziert mit 2 ergibt die Wechselzahl oder "turnover number", das ist die Zahl der Substratmolekeln, welche eine Katalysatormolekel in einer Minute umsetzen kann. Für das CoHP-System beträgt sie unter den auf den Figuren angegebenen Bedingungen 20.

Als Kontrolle für das ausgearbeitete Bild des Ablaufs der von CoHP katalysierten H_2O_2-Disproportionierung wollen wir mit Hilfe der oben berechneten Konstanten mittels der Gleichung (12) v_o als Funktion des pH berechnen und mit der experimentell ermittelten Kurve vergleichen. Wie aus Fig. 4.7 hervorgeht, ist die Uebereinstimmung von berechneter und gemessener Kurve ausgezeichnet, so dass wir obenstehende Interpretation der Messdaten als adäquat bezeichnen können.

4.2 Hemmung der Katalyse durch zusätzliche Liganden.

Die Katalyse des H_2O_2-Zerfalls durch CoHP wird durch verschiedene Liganden verschieden stark gehemmt. In den Fig. 4.8 und 4.9 finden wir $\log([CoHP]_{tot} - [Inhibitor]_{tot})$ gegen $\log v_o$ aufgetragen. Ist das Katalysator-Inhibitor-Addukt vollständig ausgebildet, dann erhalten wir dieselbe Funktion wie bei der Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration, d.h. eine Gerade mit Steigung +1. Diese Gerade ist in den Figuren 4.8 und 4.9 gestrichelt eingezeichnet. Je geringer die Stabilität des Katalysator-Inhibitor-Adduktes ist, desto flacher wird die Steigung der entsprechenden Funktion. Tritt überhaupt keine Wechselwirkung zwischen dem Katalysator und dem zusätzlichen Liganden ein, dann erhalten wir eine Gerade mit Steigung Null.

Die Figuren 4.8 und 4.9 zeigen nun jedoch ein seltsames Bild. Eine ganze Anzahl der untersuchten Liganden, nämlich Histamin, Histidin, Imidazol, Glycin, Cystein und Methionin, hemmen die Katalyse von CoHP stärker als man dies erwarten würde, wenn sie mit CoHP im Verhältnis 1:1 quantitativ reagieren würden und diese Addukte katalytisch inaktiv wären. Als Erklärung für dieses Phänomen kann die Möglichkeit einer CoHP-Inhibitor-2:1-Adduktbildung nicht in Betracht gezogen werden, da - neben der geringen Wahrscheinlichkeit der Existenz solcher binuclearer Partikel - einer der Liganden, nämlich Imidazol, einzähnig ist. Die einzig mögliche Schlussfolgerung ist die, dass es sich hier nicht um eine rein kompetitive Hemmung handelt. Offensichtlich muss eine blockierte Katalysatormolekel andere, noch nicht blockierte benachbarte Katalysatormolekeln in ihrer katalytischen Wirkung behindern. Man kann sich zum Beispiel vorstellen, dass durch das Eintreten einer neuen Partikel in die Koordinationssphäre des Co^{III} die 6. Haft-

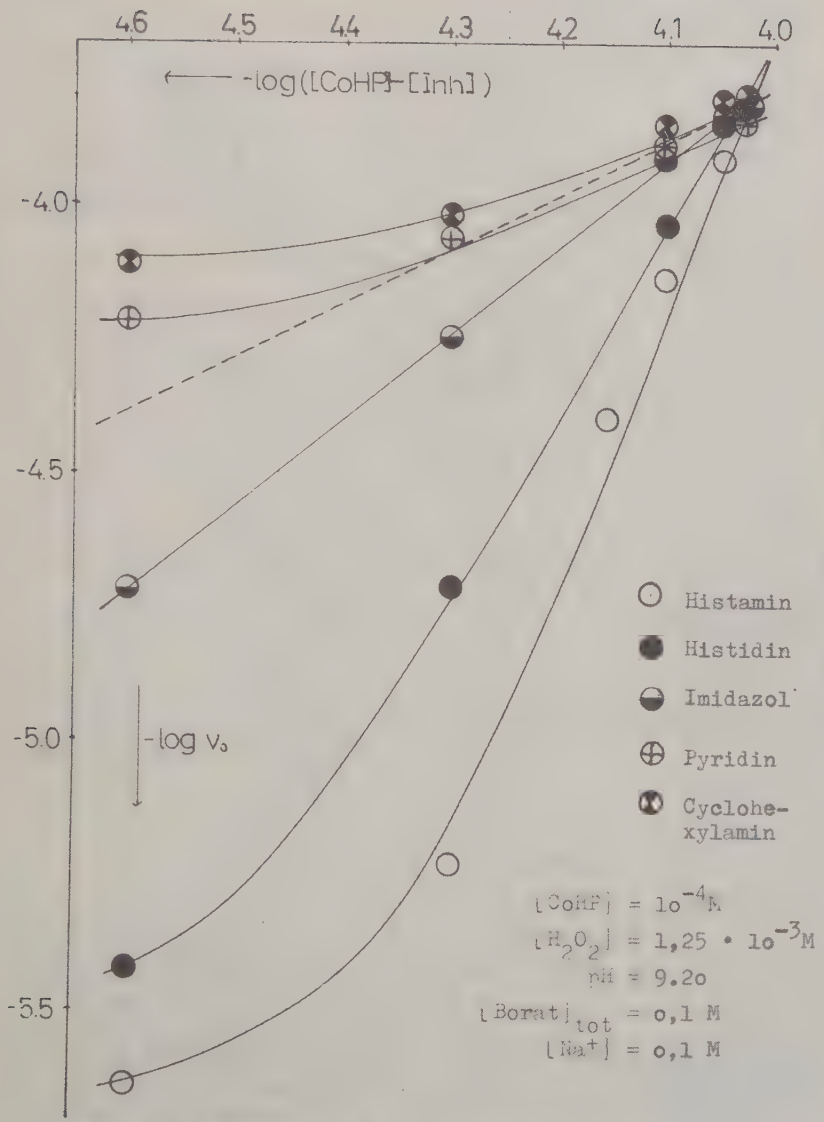


Fig. 4.8 Hemmung der Katalyse von CoHP.

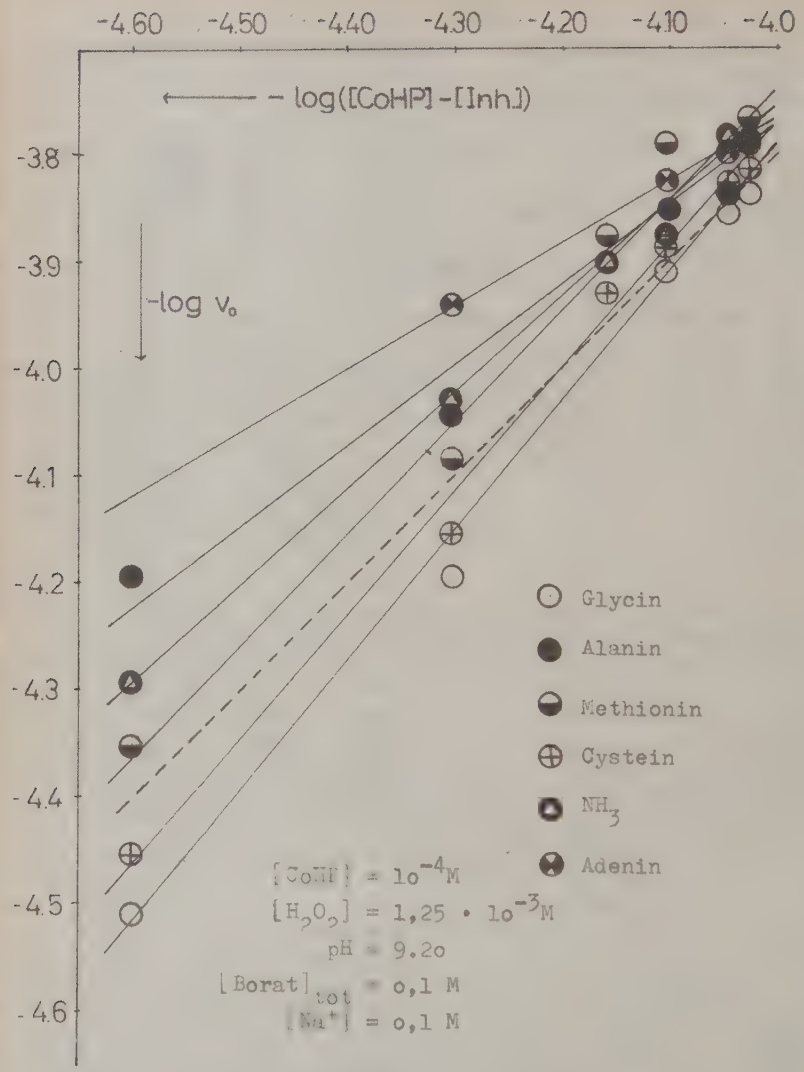


Fig. 4.: Messung der Katalyse von CoHP.

stelle in einer Weise verändert wird, dass die vermutete elektrostatische Wechselwirkung mit einer Carboxylatgruppe einer benachbarten Katalysatormolekel (s. 4.1.2) erhöht wird[1]. Damit wird die "Beweglichkeit" der noch nicht blockierten Katalysatormolekeln mit steigender Inhibitorkonzentration mehr und mehr eingeschränkt, was zu einer zusätzlichen Abnahme der kazalytischen Aktivität neben der von der Blockierung des Katalysators herrührenden führt.

Gestützt wird diese These durch die aus Fig. 4.1o hervorgehende Tatsache, dass durch höhere Na^+-Konzentrationen dieser zusätzliche Effekt vermindert wird. Dies war zu erwarten, weil durch höhere Na^+-Konzentrationen infolge von Wechselwirkungen zwischen den Carboxylatgruppen und den Na^+-Ionen die Wechselwirkungen zwischen ersteren und der verbleibenden positiven Ladung auf dem Zentralatom konkurrenziert werden (vgl. 4.1.6).

Unter diesen Umständen ist es nicht möglich, aus unseren Daten Stabilitätskonstanten für die Katalysator-Inhibitor-Addukte zu errechnen. Wir beschränken uns deshalb auf die Angabe der Reihenfolge der Wirksamkeit der untersuchten Inhibitoren:

---

1) Eine derartige Wirkung kann man vor allem von Liganden mit Fähigkeit zu d-π-Wechselwirkung mit dem Metall erwarten. Hayward et al. fanden einen solchen thermodynamischen Trans-Effekt bei Co^{III}-Corrinoiden. Diese Autoren verwendeten negativ geladene Liganden (z.B. Cyanid und $HC{\equiv}C^-$) und stellten fest, dass solche mit Fähigkeit zu d-π-Wechselwirkung mit dem Metall die positive Ladung auf letzterem weniger ausgleichen [2o] , was sie durch Untersuchung der Ligandaustauschgleichgewichte zeigen konnten.

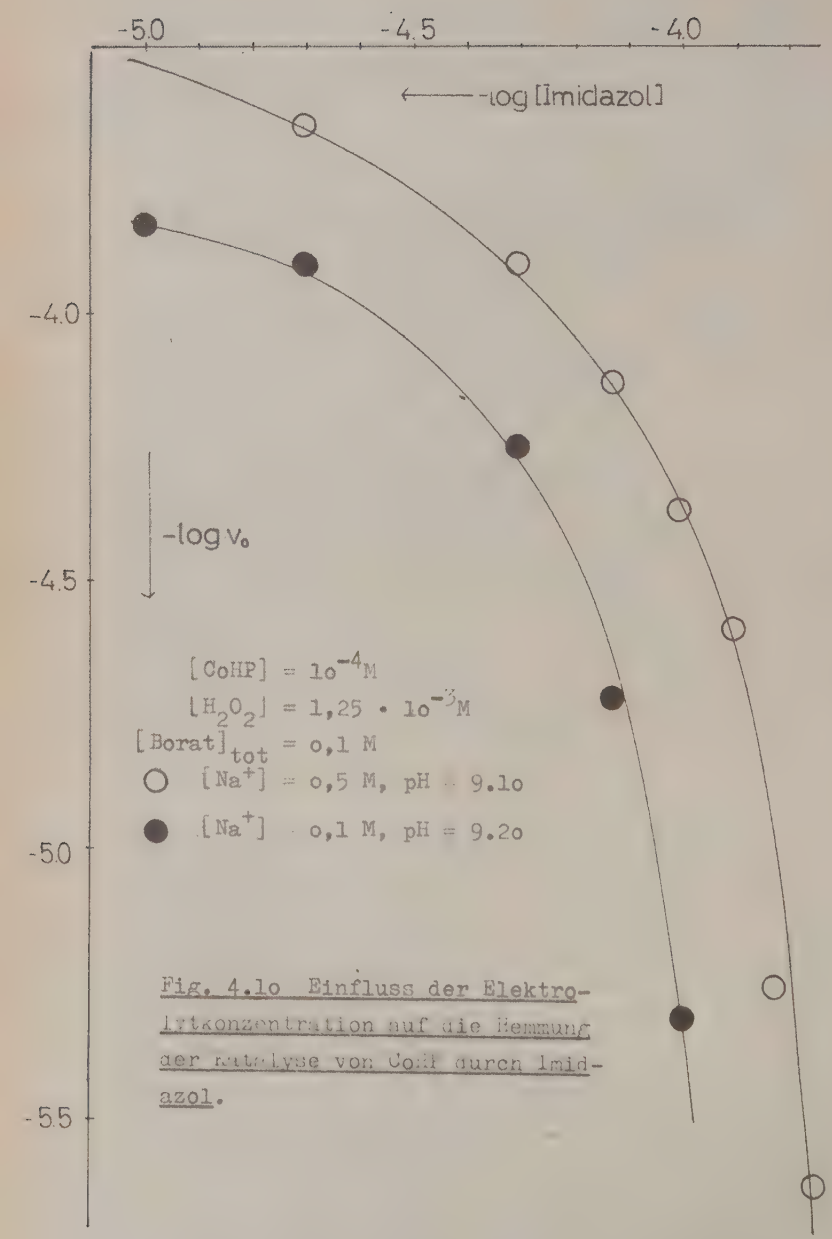


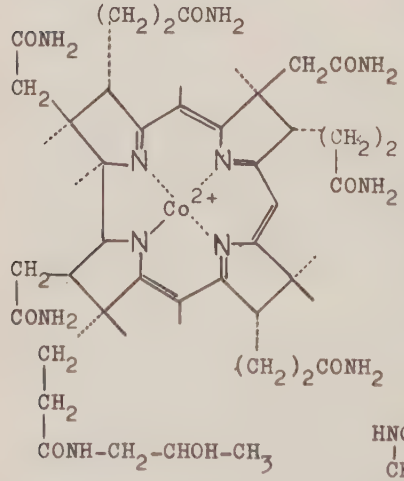
Fig. 4.10 Einfluss der Elektrolytkonzentration auf die Hemmung der Katalyse von CoHP durch Imidazol.

Histamin > Histidin > Imidazol > Methionin ~ Glycin ~ NH_3 ~ Cystein > Pyridin > Cyclohexylamin > Alanin > Adenin.

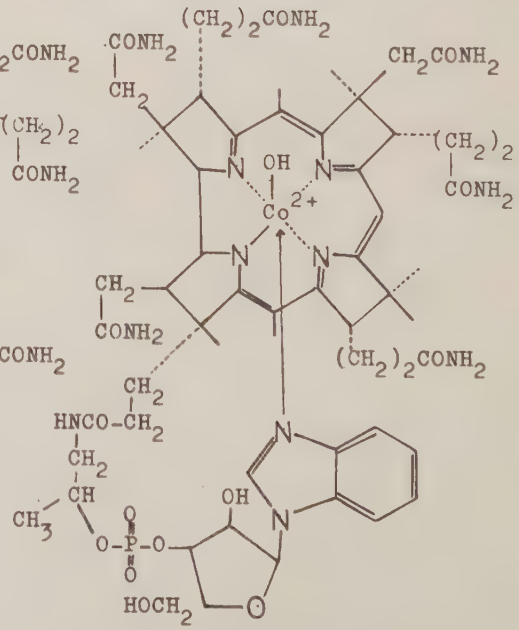
Adenosin, Adenosin-5'-Mono- und Triphosphat und Pyrophosphat verursachten auch bei 10-fachem Ueberschuss gegenüber dem Katalysator keine Hemmung der Katalyse. Daraus darf wohl geschlossen werden, dass diese Verbindungen mit CoHP keine stabilen ternären Komplexe bilden.

5. KINETIK DER KATALYSE DES H_2O_2-ZERFALLS DURCH VERWANDTE SYSTEME VON VITAMIN B_{12}.

Sowohl Co-Haematoporphyrin, wie auch die dem Cyanocobalamin verwandten Co-Corrinoid-Komplexe unterscheiden sich in ihrem Verhalten von anderen Co^{III}-Komplexen; sie sind nicht kinetisch inert, sondern beträchtlich labil [2o, 45]. Es stellte sich daher die Frage, ob ein Corrinoid-Komplex ebenfalls imstande sei, den H_2O_2-Zerfall zu katalysieren, und ob eine allfällige Katalyse demselben Schema folgen würde, wie wir es beim Co-Haematoporphyrin gefunden haben. Als geeignetstes Material erschien uns das nucleotid- und cyanidfreie Cobalamin, das Diaquocobinamid, dessen katalatisches Verhalten wir mit dem des nucleotidhaltigen, nur eine freie Koordinationsstelle aufweisenden Hydroxocobalamin verglichen. Diaquocobinamid wurde uns freundlicherweise von Doz. Dr. O. Wagner vom Biotechnologischen Institut der TH Stuttgart zur Verfügung gestellt.



Cobinamid



Hydroxocobalamin

5.1 Katalytisches Verhalten des Diaquocobinamids.

5.1.1 Einfluss des pH.

Fig. 5.1 zeigt die pH-Abhängigkeit der katalytischen Reaktion im pH-Bereich 7-10. Die mittlere Steigung der Funktionskurve beträgt etwa -0,35. In diesem Bereich scheint also ein OOH^- zu koordinieren. Auf die Bedeutung des gebrochenen Exponenten wollen wir im Abschnitt 5.3 eingehen. - Eine Verkleinerung der Boratpufferkonzentration hatte keine feststellbare Aenderung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge (gekreuzter Punkt in Fig. 5.1).

5.1.2 Einfluss der Katalysatorkonzentration.

Fig. 5.2 zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration bei pH 9.10. Die Steigung der Funktion beträgt +0,68. Ob sich dieser Wert signifikant von 1 unterscheidet, konnte wegen Substanzmangel nicht überprüft werden. Doch erscheint es als sinnvoll, zunächst die Beteiligung von einer Katalysatormolekel an der Reaktion anzunehmen.

5.1.3 Einfluss der H_2O_2-Konzentration.

Aus Fig. 5.3 ersieht man den Einfluss der H_2O_2-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei pH 9.10. Die Kurve flacht von einer Steigung +1 bei tiefern H_2O_2-Konzentrationen gegen Null bei höheren ab, ist also eine Sättigungskurve.

5.2 Katalytisches Verhalten von Hydroxocobalamin.

Die katalytische Aktivität dieses Systems wurde bei folgenden Bedingungen untersucht:
$[Komplex] = 4 \cdot 10^{-4}M$, $[H_2O_2] = 8 \cdot 10^{-3}M$ bei den pH-Werten 4.62, 5.68 (Acetatpuffer, $[Acetat]_{tot} = 0,1M$, $[Na^+] = 0,1M$), 7.00 (Phosphatpuffer, $[Phosphat]_{tot} = 0,05M$, $[Na^+] = 0,1M$), 8.10, 9.20 und 10.00 (Boratpuffer, $[Borat]_{tot} = 0,1M$, $[Na^+] = 0,1M$.

Nur bei pH 9.20 und 10.00 liess sich eine - allerdings

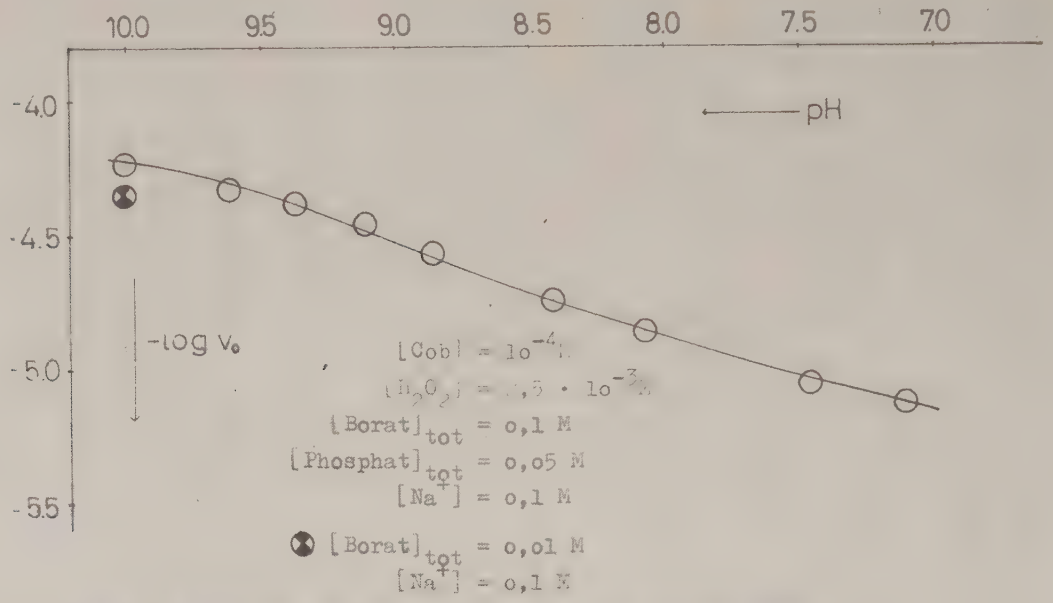


Fig. 5.1 Einfluss des pH auf die Katalyse von Copinamid.

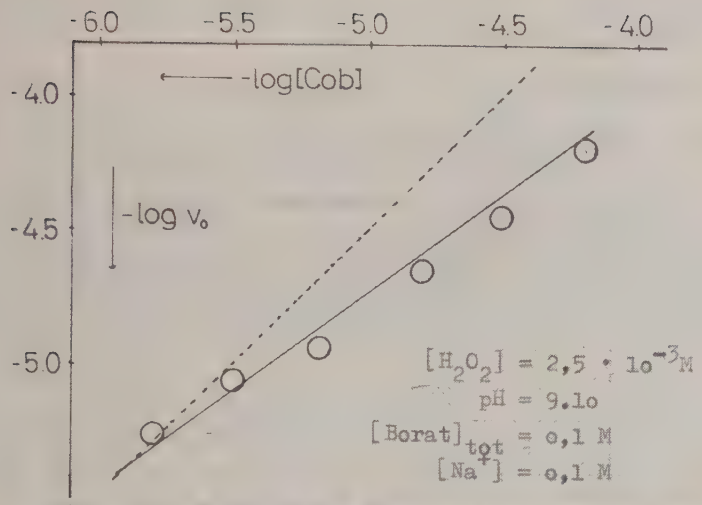


Fig. 5.2 Einfluss der Katalysatorkonzentration.

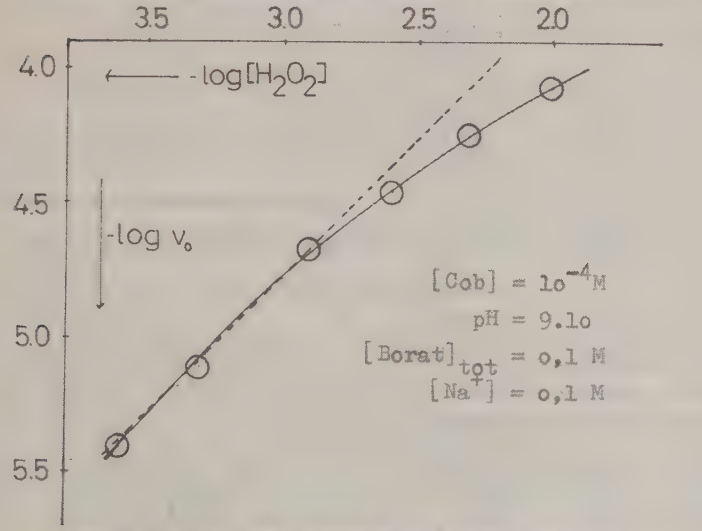


Fig. 5.3 Einfluss der H_2O_2-Konzentration.

äusserst geringe - Aktivität feststellen, sonst verhielt sich der Komplex völlig inaktiv.

5.3 Folgerungen.

Die Resultate beim Diaquocobinamid - Steigung etwa +1 der Kurve für die Komplex- bzw. Peroxydkonzentrationsabhängigkeit - zeigen an, dass die zerfallende Partikel mindestens aus einem ternären Komplex besteht, der sich aus einem Cobinamid und mindestens einer Molekel H_2O_2 zusammensetzt. Die totale Inaktivität von Hydroxocobalamin lässt darüber hinaus vermuten, dass, damit eine katalatische Reaktion eintreten kann, zwei "freie" Koordinationsstellen am Katalysator vorhanden sein müssen. Das wiederum kann nur bedeuten, dass an der zerfallenden Partikel zwei Molekeln H_2O_2 beteiligt sein müssen. Aufgrund der Hydrolyse-pK-Werte des Diaquocobinamids [2o]

$$Cob(H_2O)_2 \rightleftharpoons Cob(H_2O)OH^- + H^+ \qquad pK = 6$$

$$Cob(H_2O)OH^- \rightleftharpoons Cob(OH^-)_2 + H^+ \qquad pK = 1o.5$$

und der Tatsache, dass H_2O_2 an sich schon beträchtlich saurer (pK 11.81 bei 2o°C [38]) ist als H_2O (pK 15.74 bei 25°C [51]), nehmen wir an, dass das erste Addukt sich aus Cobinamid und OOH^- zusammensetzt: $Cob\cdot H_2O\cdot OOH^-$.

$$Cob(H_2O)_2 \overset{K_H}{\rightleftharpoons} Cob(H_2O)OH^- + H^+ \qquad (1)$$

$$OOH^- + Cob\cdot OH^-\cdot H_2O \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Cob\cdot OOH^-\cdot H_2O + OH^- \qquad (2)$$

Davon ausgehend haben wir nun prinzipiell zwei mögliche Mechanismen in Erwägung zu ziehen.

a)

$$H_2O_2 + Cob\cdot OOH^-\cdot H_2O \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} Cob\cdot OOH^-\cdot H_2O_2 + H_2O \qquad (3)$$

$$Cob\cdot OOH^-\cdot H_2O_2 \xrightarrow{k_5} Cob\cdot OH^-\cdot H_2O + O_2 \qquad (4)$$

Dies ist ein demjenigen von CoHP analoger Mechanismus. Die Ableitung des entsprechenden Geschwindigkeitsgesetzes erfolgt - mit Ausnahme der Berücksichtigung der Hydrolyse des Kataly-

sators - demzufolge analog. Wir erhalten die Gleichung

$$v_o = \frac{k_5[Cob]_{tot}[H_2O_2]^2}{\left[\left[1+\frac{K_H}{[H^+]}\right]\frac{k_5}{k_1K_A}[H^+]+\frac{k_4+k_5}{k_3}\right][H_2O_2]+\left[1+\frac{K_H}{[H^+]}\right]\frac{k_2}{k_1}\cdot\frac{k_4+k_5}{k_3K_A}[H^+] + [H_2O_2]^2} \quad (5)$$

Dieses Gesetz sagt für pH-Werte oberhalb 7 pH-Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit voraus, da dann im Ausdruck $(1 + K_H/[H^+])$ das erste Glied gegenüber dem zweiten klein wird und damit die H^+-Konzentration aus dem Ausdruck für v_o verschwindet.

Da bei pH 9.1 die H_2O_2-Abhängigkeit +1 ist, müssen wir erwarten, dass Gleichgewicht (2) unter unsern Bedingungen vollständig auf der rechten Seite liegt. Das Gesetz (5) vereinfacht sich infolgedessen zu

$$v_o = \frac{k_5[Cob]_{tot}[H_2O_2]}{\frac{k_4+k_5}{k_3} + [H_2O_2]} \quad (6)$$

b)

$$Cob\cdot H_2O\cdot OOH^- + OOH^- \underset{k_4'}{\overset{k_3'}{\rightleftharpoons}} Cob(OOH^-)_2 + H_2O \quad (7)$$

$$Cob(OOH^-)_2 \xrightarrow{k_5'} Cob\cdot OH^-\cdot H_2O + O_2 \quad (8)$$

Für diesen Mechanismus gilt das Geschwindigkeitsgesetz

$$v_o = \frac{k_5'[Cob]_{tot}[H_2O_2]^2}{\left[1+\frac{K_H}{[H^+]}\right]\frac{k_2}{k_1}\cdot\frac{k_4'+k_5'}{k_3'K_A}[H^+]^2+\left[\left[1+\frac{K_H}{[H^+]}\right]\frac{k_5'}{k_1K_A} + \frac{k_4'+k_5'}{k_3'K_A}\right][H^+][H_2O_2]+[H_2O_2]^2} \quad (9)$$

Dieses Geschwindigkeitsgesetz sagt für pH-Werte grösser als 7 eine von Steigung -1 in Steigung 0 übergehende pH-Abhängigkeitskurve voraus. Es reduziert sich - da Gleichgewicht

(2) vermutlich ganz auf der rechten Seite liegt - zu

$$v_o = \frac{k_5' [Cob]_{tot} [H_2O_2]}{\frac{k_4' + k_5'}{k_3' K_A} [H^+] + [H_2O_2]} \qquad (1o)$$

Dieses Geschwindigkeitsgesetz sagt uns eine pH-abhängige Reaktion voraus, was wir auch tatsächlich messen (Fig. 5.1). Jedoch entspricht die gemessene Kurve - ein liegendes S - keinem der beiden Geschwindigkeitsgesetze (6) oder (1o). Die Form der experimentellen Kurve lässt uns in Analogie zu den Verhältnissen beim FePTS-System eine pH-abhängige und eine pH-unabhängige Reaktion nebeneinander vermuten. Wir gehen das Problem gleich an wie beim FePTS (vgl. 3.1.2.7) und bestimmen die Parameter k_5' und $(k_4'+k_5')/k_3'$ der pH-abhängigen Reaktion aus dem Geschwindigkeitsgesetz (1o) mittels eines Eadie-Hofstee-Diagramms (Fig. 5.4) mit den Daten der H_2O_2-Abhängigkeit bei pH 9.1 und erhalten für

$$k_5' = 1{,}49 \text{ min}^{-1} \qquad \frac{k_4' + k_5'}{k_3'} = 1{,}6 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

Mit diesen Parametern und Gleichung (1o) berechnen wir nun die pH-Abhängigkeitskurve und vergleichen sie mit der gemessenen (Fig. 5.5). Wie schon bei FePTS (vgl. 3.1.2.7) beobachten wir gegen tiefere pH-Werte eine Divergenz der beiden Kurven. Subtraktion der berechneten v_o-Werte von den gemessenen ergibt relativ konstante Differenzen

pH	v_o gem	v_o ber	Differenz
8.4o	$1{,}86 \cdot 10^{-5}$	$8{,}49 \cdot 10^{-6}$	$1{,}o1 \cdot 10^{-5}$ M min^{-1}
8.o5	$1{,}4o \cdot 10^{-5}$	$3{,}94 \cdot 10^{-6}$	$1{,}o1 \cdot 10^{-5}$ M min^{-1}
7.43	$8{,}4 \cdot 10^{-6}$	$9{,}61 \cdot 10^{-7}$	$o{,}74 \cdot 10^{-5}$ M min^{-1}
7.o9	$7{,}8 \cdot 10^{-6}$	$4{,}41 \cdot 10^{-7}$	$o{,}74 \cdot 10^{-5}$ M min^{-1}

$\bar{v}_o = 8{,}8 \cdot 10^{-6}$ M min^{-1}

Damit erscheint der Schluss auf die Existenz einer unterlagerten pH-unabhängigen Reaktion, wie sie z.B. durch Mechanismus a beschrieben wird, gerechtfertigt. Weitere Untersuchungen zur definitiven Abklärung der Verhältnisse lassen sich vorerst nicht durchführen, da weitere Mengen von Diaquocobinamid sehr schwer erhältlich sind.

6. KATALYTISCHE EIGENSCHAFTEN WEITERER Co^{III}-KOMPLEXE.

Nach den Ergebnissen mit Cobalthaematoporphyrin und Diaquocobinamid lag es nahe, Komplexe von Liganden mit stärker gesättigten und deshalb in geringerem Masse zu d-π-Wechselwirkungen mit dem Metall befähigten Ringsystemen zu untersuchen. Bei solchen - ehr inerten - Komplexen würde man eine geringere katalytische Aktivität als bei CoHP und Cobinamid erwarten.

Als Untersuchungsobjekte wählten wir die Co^{III}-Komplexe der sich in der Anzahl der Doppelbindungen im Ringsystem unterscheidenden Liganden 5,7,7,12,14,14-Hexamethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradeca-4,11-dien [52], $CoHMCD(ClO_4)_3$ und 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (Cyclam) [53] mit zwei bzw. ohne Doppelbindungen (Formeln der Komplexe vgl. Abschnitt 1.2). Bei beiden Systemen ist keine Polymerisation zu befürchten. Portmann [54] gibt für den Co^{III}-Cyclam-Komplex ein pK_1 5 und ein pK_2 von 7.2 an. Von CoHMCD sind bisher keine Hydrolyse-pK-Werte bekannt. Beide Systeme besitzen nur eine sehr schwache katalytische Aktivität, weshalb wir nur die pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit untersuchten.

6.1 Einfluss des pH auf die katalytische Aktivität von $CoHMCD(ClO_4)_3$.

Fig. 6.1 zeigt die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der katalatischen Reaktion vom pH. Auch hier haben wir wieder die charakteristische Form einer Sättigungskurve. Offenbar wird ein Addukt aus einer $CoHMCD^{3+}$ enthaltenden Partikel und OOH^- ausgebildet.

6.2 Einfluss des pH auf die katalytische Aktivität von Co-Cyclam-Triperchlorat.

Wie Fig. 6.2 zeigt, bildet sich auch hier offenbar ein Addukt aus einer $Co\text{-}Cyclam^{3+}$ enthaltenden Partikel und OOH^- aus. Obschon wir wegen der äusserst geringen Aktivität die-

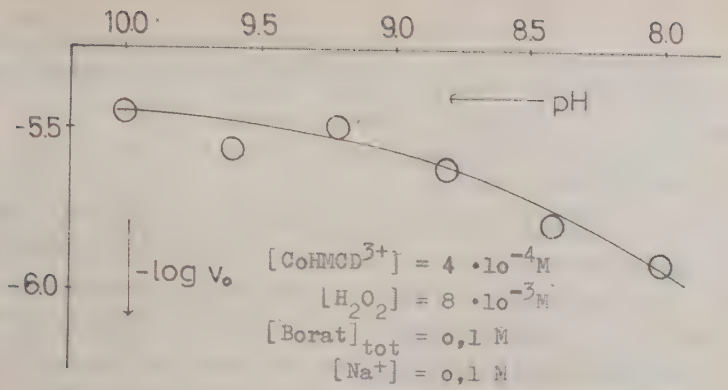


Fig. 6.1 Katalyse von $CoHMCD^{3+}$.

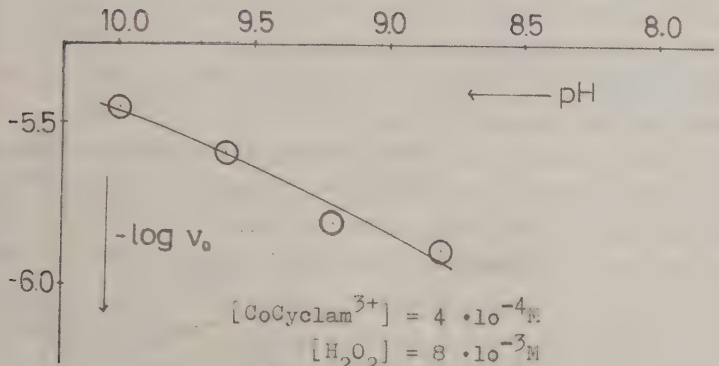


Fig. 6.2 Katalyse von $CoCyclam^{3+}$.

ses Katalysators nur wenige Messpunkte erhalten konnten, kann man doch auch hier vermuten, dass diese pH-Abhängigkeitskurve einen Teil einer Sättigungskurve bildet.

6.3 Diskussion.

Wie wir vermutet haben, sind die beiden untersuchten Komplexe mit nicht bzw. schwach ungesättigten Ringsystemen viel weniger aktiv als die durchkonjugierten bzw. stark ungesättigten Systeme von Cobalthaematoporphyrin und Diaquocobinamid. Ein qualitativer Vergleich: Bei pH 9.2o verhalten sich die Aktivitäten von CoHP, Cobinamid, $CoHMCD^{3+}$ und $Co\text{-}Cyclam^{3+}$ wie

3600 : 600 : 2,5 : 1

Der Einfluss des Liganden ist somit offenbar drastisch. Ausserdem muss darauf hingewiesen werden, dass im CoHP zwei negativ geladene Stickstoffatome, im Cobinamid eines und in den beiden jetzt untersuchten Komplexen keine negativ geladenen Stickstoffatome als Ligandatome fungieren, was auf die Elektronendichte am Co-Zentralatom sicherlich einen zusätzlichen Einfluss hat, neben dem durch d-π-Wechselwirkung hervorgerufenen.

Zum Mechanismus lässt sich infolge der fehlenden Proportionalitäten bezüglich des Katalysators und H_2O_2 nichts Bestimmtes aussagen. Immerhin kann man aus Analogiegründen vermuten, dass entweder Mechanismus a oder b (siehe Abschnitt 5.3) gilt.

7. ZUR KATALYTISCHEN AKTIVITAET VON Ni^{II}-KOMPLEXEN.

Wie wir in Kapitel 2 festgestellt haben, ist NiPTS, verglichen mit Co^{II}PTS und ganz besonders mit FePTS, katalytisch praktisch inaktiv. Andererseits ist es aber bekannt [21], dass Ni(II)-Komplexe mit Aethylendiamin, Diaethylentriamin, Triaethylentetramin, Bipyridin usw. den H_2O_2-Abbau katalysieren, wenn auch in viel geringerem Masse als etwa die Kupfer-(II)-Komplexe. Für den Fall des N,N'-Diglycyl-aethylendiamin-Ni^{II}-Komplexes ist die Aktivität dann am grössten, wenn das Metallion - bei höheren pH-Werten - vierfach besetzt ist. Da, wie Kaden [55] mitteilt, dieser Komplex Tendenz zu tetragonal-planarer Struktur aufweist, worauf seine gelbe Farbe hinweist [56, 57], und wir aus den Versuchen mit NiPTS (siehe 2.2) wissen, dass keine Aktivität zu erwarten ist, wenn ein vierfach koordinierter Ni^{II}-Komplex völlig tetragonal-planare Struktur besitzt, schien es uns interessant, einen vierfach besetzten Ni^{II}Komplex mit einem ein relativ schwaches Ligandfeld verursachenden und nicht zu d-π-Wechselwirkungen mit Metallorbitalen fähigen Liganden zu untersuchen. Wir wandten uns zu diesem Zweck zunächst dem Ni^{II}-Aethylendiamin-System zu. Hier stellte sich zuallererst einmal die Frage, ob der $Ni(en)_2^{2+}$-Komplex überhaupt eine katalytische Aktivität besitze. Da dies, wie im folgenden gezeigt werden wird, der Fall ist, unternahmen wir es, die Kinetik der Katalyse durch diesen Komplex etwas näher zu untersuchen. Im Weitern wollten wir den Mechanismus mit demjenigen eines 1:1-Komplexes, $NiBipy^{2+}$, vergleichen, der den H_2O_2-Abbau katalysiert, und von dem vermutet wird, dass er ein 1:1-Addukt mit OOH^- bildet [21]. Ferner wollten wir, um die Aktivität dieser Ni^{II}-Komplexe mit den untersuchten Co- und Fe-Komplexen vergleichen zu können, die kinetischen Parameter der katalatischen Reaktionen ermitteln, also die Konstanten der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte und die Michaeliskonstanten. Wei-

tere Experimente sollten die Frage klären, ob Ni^{II}-Komplexe mit Strukturelementen sowohl von Aethylendiamin wie auch von Bipyridin enthaltenden Liganden, nämlich Imidazolylmethylamin und Histamin, sich eher wie das Ni-en- oder wie das Ni-Bipy-System verhalten.

7.1 Das Ni^{2+}-Aethylendiamin-H_2O_2-System.

Wie bereits erwähnt, stellte sich zunächst die Frage, ob ein 1:2-Komplex zwischen Ni^{2+} und Aethylendiamin überhaupt eine katalytische Aktivität besitzt. Dies klärten wir ab, indem wir zu Ni^{2+}-Ionen konstanter Konzentration steigende Mengen Aethylendiamin zufügten und bei konstantem pH und gleichbleibender H_2O_2-Konzentration jeweilen die Geschwindigkeit der katalatischen Reaktion ermittelten. Fig. 7.1 zeigt die Kurve, welche man erhält, wenn man den negativen Logarithmus der Anfangsgeschwindigkeit der katalatischen Reaktion aufträgt. Darunter, mit auf der X-Achse $[en]_{tot}$ im gleichen Masstab, ist die mit Hilfe der Stabilitätskonstanten von Griesser et al. [58] berechnete Konzentration der Partikeln Ni^{2+}, $Ni(en)^{2+}$, $Ni(en)_2^{2+}$ und $Ni(en)_3^{2+}$ bei den jeweiligen Aethylendiamin-Totalkonzentrationen aufgetragen. Aus dem Diagramm geht hervor, dass die Maxima der Katalysekurve und der $[Ni(en)_2^{2+}]$ in Bezug auf die X-Achse koinzidieren. Dies bedeutet, dass $Ni(en)_2^{2+}$ der stärkste Katalysator im System ist. Aus der Steilheit des Anstiegs der Katalysekurve vor dem Maximum und aus dem nahezu parallelen Verlauf der Katalysekurve und der Konzentrationskurve von $Ni(en)_2^{2+}$ schliessen wir weiter, dass letzteres sogar der bei weitem stärkste Katalysator im System ist und dass daher die Beiträge der andern Partikel an die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Verhältnis von Ni : en von 1:2 gegenüber demjenigen von $Ni(en)_2^{2+}$ vernachlässigbar klein sind. Infolgedessen können wir die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten als allein von $Ni(en)_2^{2+}$ herrührend betrachten.

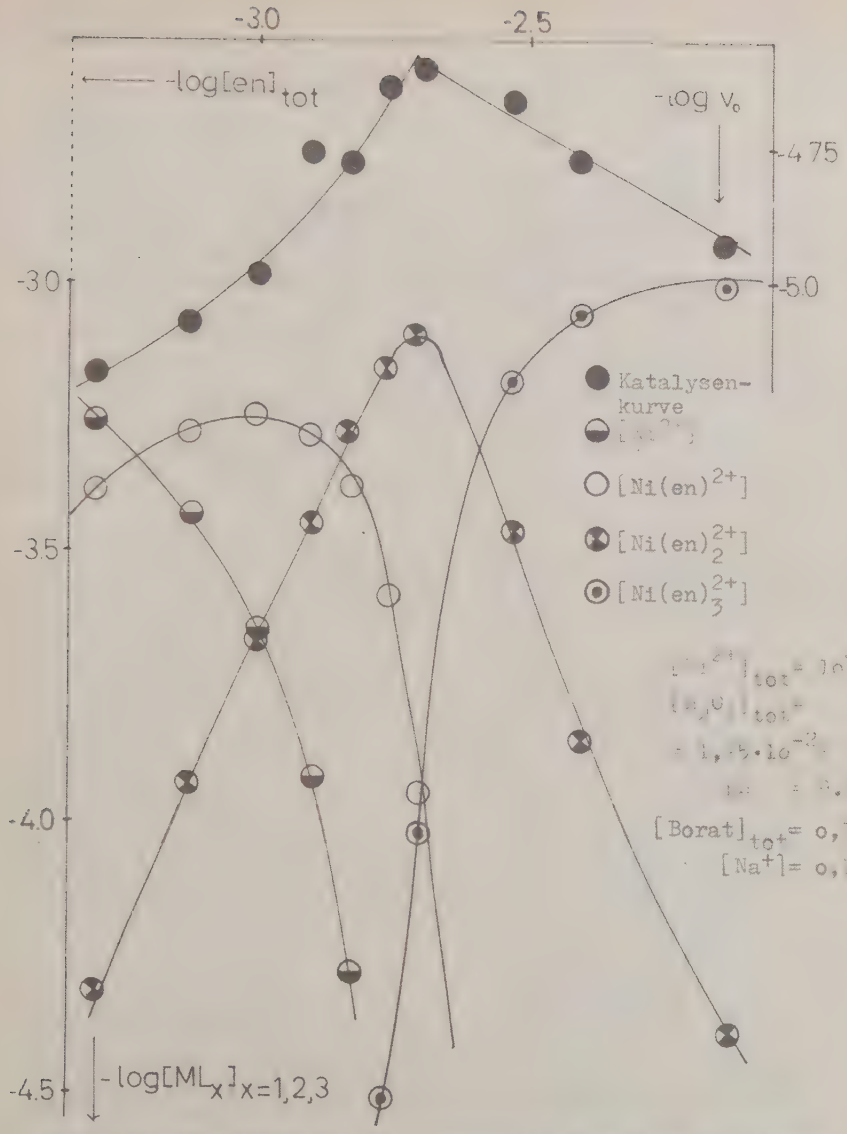


Fig. 7.1 Vergleich der Katalysenkurve des Ni-en_x-Systems mit den Konzentrationskurven der verschiedenen vorliegenden Partikeln Ni^{2+}, $Ni(en)^{2+}$, $Ni(en)_2^{2+}$, $Ni(en)_3^{2+}$ in Abhängigkeit von der $[en]_{tot}$. Die Partikelverteilung wurde mit den Stabilitätskonstanten von Griesser et. al.[58] berechnet.

7.1.1 Einfluss des pH auf die Katalyse von $Ni(en)_2^{2+}$.

In Fig. 7.2 ist der Einfluss des pH auf die Reaktionsgeschwindigkeit wiedergegeben[1]. Die Kurve hat die Form einer logarithmisch aufgetragenen Sättigungskurve, wie wir sie schon mehrfach im Verlaufe dieser Arbeiten angetroffen haben, und deutet darauf hin, dass eher ein OOH^- als ein H_2O_2 mit dem $Ni(en)_2^{2+}$ reagiert.

7.1.2 Einfluss der Komplexkonzentration.

Fig. 7.3 zeigt den Einfluss der Komplexkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Steigung der Kurve beträgt ziemlich genau +1, was die Beteiligung einer Katalysatormolekel an der Reaktion anzeigt.

7.1.3 Einfluss der H_2O_2-Konzentration.

Dieser wurde unter verschiedenen Bedingungen untersucht:

a) bei pH 9.36 und H_2O_2-Ueberschuss
b) bei pH 8.1o und H_2O_2-Ueberschuss
c) bei pH 8.1o und H_2O_2-Unterschuss

Wie Fig. 7.4 zeigt, ist die Reaktionsordnung bei H_2O_2-Ueberschuss 1, bei H_2O_2-Unterschuss 2, was bedeuten muss, dass zwei Molekeln H_2O_2 an der Reaktion beteiligt sind, und dass das erste Addukt zwischen H_2O_2 oder OOH^- und $Ni(en)_2^{2+}$ sehr stabil ist.

7.1.4 Zum Mechanismus.

Aufgrund der oben gefundenen Proportionalitäten ist klar, dass sich die zerfallende Partikel aus $Ni(en)_2^{2+}$ und zwei Molekeln H_2O_2 zusammensetzt. Ebenfalls ist klar, dass eines dieser H_2O_2 deprotoniert, d.h. als OOH^- im quaternären Kom-

1) Der $Ni(en)_2^{2+}$-Komplex ist bei pH 8.1 zu 75,2% und bei pH 1o.o zu 79,5% bezogen auf $[Ni]_{tot}$ ausgebildet. Es ist deshalb unnötig, bei der pH-Abhängigkeitskurve eine Korrektur anzubringen.

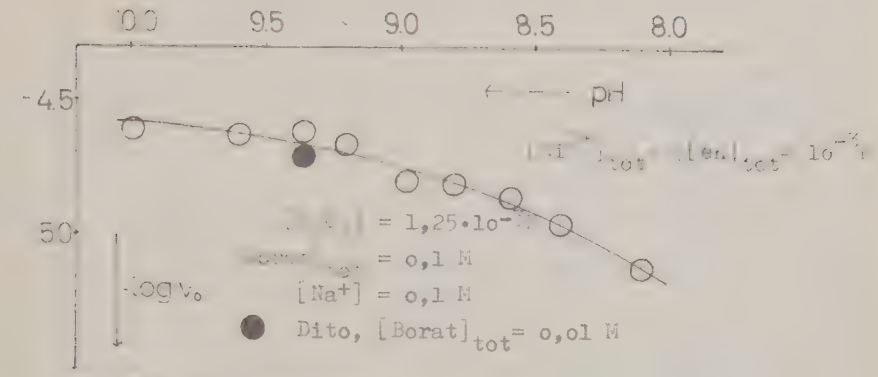


Fig. 7.2 Einfluss des [illegible].

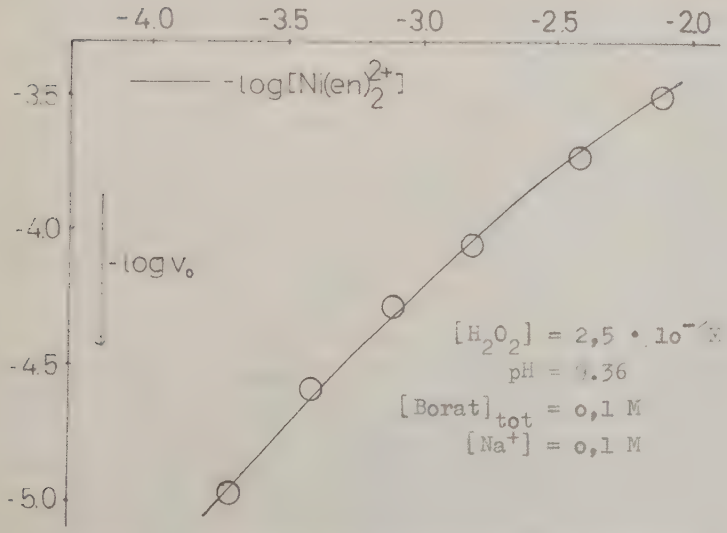


Fig. 7.3 Einfluss der Katalysatorkonzentration.

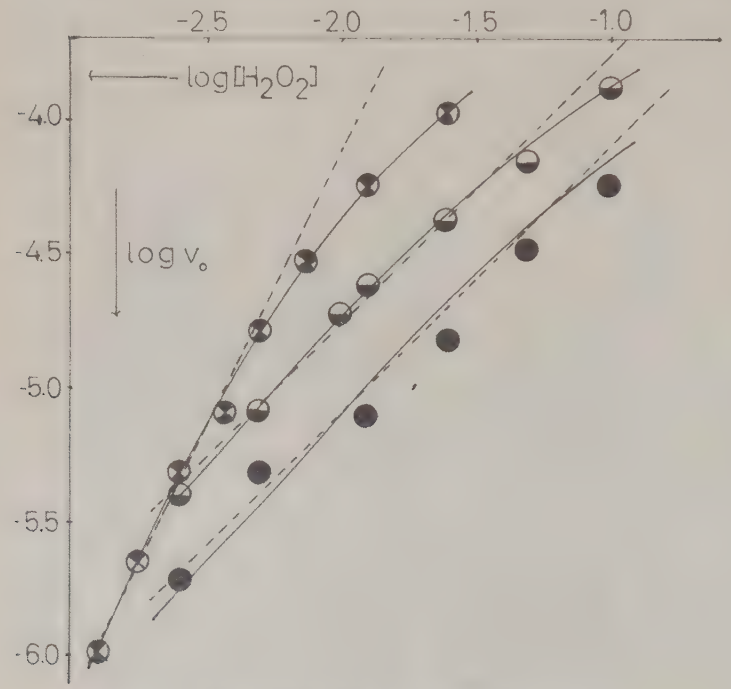


Fig. 7.4 Einfluss der H_2O_2-Konzentration.

$[Ni^{2+}]_{tot} = [en]_{tot} = 10^{-3}$ M

◒ $[Ni(en)_2^{2+}] = 7{,}45 \cdot 10^{-4}$ M
pH = 9.36
$[Borat]_{tot}$ = 0,1 M
$[Na^+]$ = 0,1 M

● $[Ni(en)_2^{2+}] = 7{,}52 \cdot 10^{-4}$ M
pH = 8.10
$[Borat]_{tot}$ = 0,1 M
$[Na^+]$ = 0,1 M

⊗ $[Ni(en)_2^{2+}] = 7{,}52 \cdot 10^{-3}$ M
pH = 8.10
$[Borat]_{tot}$ = 0,1 M
$[Na^+]$ = 0,1 M

plex koordiniert ist.

$$Ni(en)_2^{2+} + OOH^- \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Ni(en)_2^{2+}OOH^-$$

Fraglich ist hingegen, ob das zweite H_2O_2 auch deprotoniert ist oder nicht. Wir müssen also wie beim Diaquocobinamid zwischen zwei - übrigens denselben - Reaktionswegen unterscheiden:

a) $$Ni(en)_2^{2+}\cdot OOH^- + H_2O_2 \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} Ni(en)_2^{2+}\cdot OOH^-\cdot H_2O_2$$

$$Ni(en)_2^{2+}\cdot OOH^-\cdot H_2O_2 \xrightarrow{k_5} Ni(en)_2^{2+} + OH^- + H_2O + O_2$$

b) $$Ni(en)_2^{2+}\cdot OOH^- + OOH^- \underset{k_4'}{\overset{k_3'}{\rightleftharpoons}} Ni(en)_2^{2+}(OOH^-)_2$$

$$Ni(en)_2^{2+}(OOH^-)_2 \xrightarrow{k_5'} Ni(en)_2^{2+} + 2OH^- + O_2$$

Dieses Problem kann nun nicht in derselben Weise wie beim Diaquocobinamid angegangen werden, wo wir aus dem Verhalten bei tieferen pH-Werten unsere Schlüsse ziehen konnten. Beim $Ni(en)_2^{2+}$-System tritt unterhalb pH 8 beträchtliche Protonierung des Liganden auf, was zur Folge hat, dass die Konzentration von $Ni(en)^{2+}$ gegenüber derjenigen von $Ni(en)_2^{2+}$ mit sinkendem pH grösser und grösser wird, so dass der Beitrag des ersteren an die Geschwindigkeit der katalatischen Reaktion eventuell nicht mehr vernachlässigbar ist. Dieselbe Argumentation gilt für Ni^{2+}. Wir müssen also einen andern Weg einschlagen, um zwischen den Reaktionswegen a und b unterscheiden zu können. Allerdings möchten wir hier vorausschicken, dass die nachstehend entwickelte Methode uns nur in diesem günstigen Fall eine Unterscheidung zwischen den Mechanismen a und b erlaubt.

Für Fall a gilt das in 4.1.7 abgeleitete Geschwindigkeits-

gesetz

$$v_o = \frac{k_5[Ni(en)_2^{2+}]_{tot}[H_2O_2]^2}{\frac{k_2}{k_1}\cdot\frac{k_4+k_5}{k_3K_A}[H^+] + \left[\frac{k_5}{k_1K_A}[H^+] + \frac{k_4+k_5}{k_3}\right][H_2O_2] + [H_2O_2]^2} \qquad (7)$$

für Fall b das analog abgeleitete Gesetz (vgl. 5.3, Gleichung (9)):

$$v_o = \frac{k_5'[Ni(en)_2^{2+}]_{tot}[H_2O_2]^2}{\frac{k_2}{k_1}\cdot\frac{k_4'+k_5'}{k_3K_A^2}[H^+]^2 + \left[\frac{k_5'}{k_1K_A} + \frac{k_4'+k_5'}{k_3'K_A}\right][H^+][H_2O_2] + [H_2O_2]^2} \qquad (8)$$

Die allgemeine Form beider Gleichungen ist

$$y = \frac{dx^2}{c + bx + ax^2} \qquad (9)$$

Bei den Messbedingungen der beiden $[H_2O_2]$-Abhängigkeiten mit H_2O_2-Ueberschuss bei pH 8.1o und 9.36 fällt offenbar das Glied c nicht mehr ins Gewicht, was aus der Tatsache hervorgeht, dass in beiden Fällen die Steigung der doppeltlogarithmischen Auftragung (Fig. 7.4) zwischen +1 und Null liegt. Gleichung (9) reduziert sich somit zu

$$y = \frac{dx}{b + ax} \qquad (1o)$$

was uns ermöglicht, die Koeefizienten a, b, und d aus einem Lineweaver-Burk-Diagramm zu ermitteln.

Oberhalb pH 9.36 ist die Reaktion scheinbar pH-unabhängig (Fig. 7.2). Das hat zur Folge, dass die in bezug auf H_2O_2 quadratischen Gleichungen (7) und (8) sich zu linearen (11) oder $[H_2O_2]$-unabhängigen (12) reduzieren. Dies gibt uns eventuell die Möglichkeit, zwischen den Fällen a und b zu unter-

scheiden: ist die aus dem Lineweaver-Burk-Diagramm mit den Daten der $[H_2O_2]$-Abhängigkeit bei pH 9.36 ermittelten Michaeliskonstante gegenüber der bei den pH-Abhängigkeitsmessungen verwendeten H_2O_2-Konzentration nicht klein, so ist bewiesen, dass sich Gleichung (7) zu

$$v_o = \frac{k_5[Ni(en)_2^{2+}]_{tot}[H_2O_2]}{\frac{k_4 + k_5}{k_3} + [H_2O_2]} \qquad (11)$$

reduziert hat. In diesem Falle träfe also Reaktionsweg a zu. Im andern Falle würde sich Gleichung (8) im pH-unabhängigen Gebiet zu

$$v_o = k_5[Ni(en)_2^{2+}]_{tot}$$

reduzieren. Ist das gefundene K_M klein gegenüber $[H_2O_2]$, dann können wir zwischen den beiden Varianten nicht unterscheiden.

Fig. 7.5 zeigt ein Lineweaver-Burk-Diagramm für die Daten der $[H_2O_2]$-Abhängigkeiten mit H_2O_2-Ueberschuss bei pH 8.1o und 9.36, welche der Fig. 7.4 zugrundeliegen. Für K_M erhalten wir, mit $(v_o)^4$-Gewichtsfaktoren[1] [5o] nach kleinsten Fehlerquadraten [49] ausgewertet, bei pH 9.36 o,256M und bei pH 8.1o o,434M. Für $V = k_5[Ni(en)_2^{2+}]$ erhalten wir bei pH 9.36 o,ooo465M min^{-1} und daraus k_5 = o,585 min^{-1}. Bei pH 8.1o beträgt V o,ooo3o1M min^{-1} und k_5 o,4o5 min^{-1} [2]. Der Mittelwert - k_5 ist eine pH-unabhängige Grösse - beträgt o,495 min^{-1} und die Wechselzahl damit o,99.

Vergleichen wir nun K_M bei pH 9.36 mit der bei den pH-Abhängigkeitsmessungen verwendeten H_2O_2-Konzentration von

1) Die Auswertung mit Gewichtsfaktoren wurde hier wie beim CoHP-System benutzt, weil unter verschiedenen Bedingungen erhaltene Werte miteinander verglichen werden sollten.

2) $Ni(en)_2^{2+}$ bei pH 9.36 = 79,5% von Ni_{tot}
$Ni(en)_2^{2+}$ bei pH 8.1o = 75,2% von Ni_{tot}

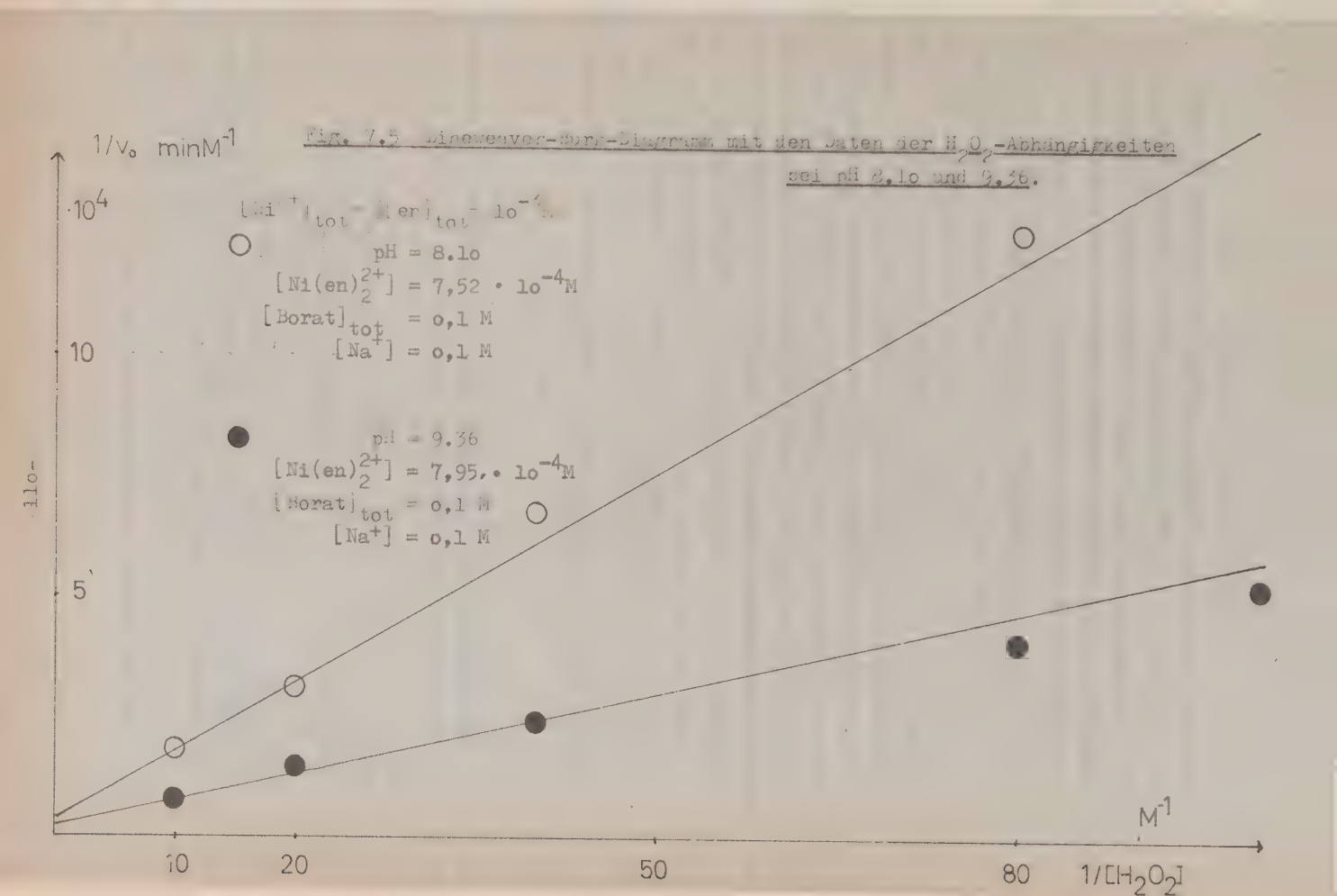


Fig. 7.5 Lineweaver-Burk-Diagramm mit den Daten der H_2O_2-Abhängigkeiten bei pH 8,1o und 9,36.

$1{,}25 \cdot 10^{-2}$M, so sehen wir, dass K_M grösser ist als $[H_2O_2]$ und dass somit offenbar Reaktionsweg a beschritten wird. Dass dies so sein muss, lässt sich schon aus der Form der $[H_2O_2]$-Abhängigkeitskurven (Fig.7.4) vermuten: wäre K_M kleiner als $[H_2O_2]$, dann müssten die Steigungen der Kurven mit H_2O_2-Ueberschuss viel kleiner als 1 sein, wie aus Gleichung (1o) hervorgeht. Der Mechanismus scheint somit analog zu dem bei CoHP gefundenen zu sein.

7.2 Kinetik des Ni^{2+}-2,2'-Bipyridyl-H_2O_2-Systems.

Als erstes musste wiederum untersucht werden, ob im NiBipy-H_2O_2-System wirklich NiBipy der stärkste Katalysator ist. Dies geschah auf dieselbe Weise wie beim Ni-en-H_2O_2-System (siehe Abschnitt 7.1), wo die Katalysekurve mit den Kurven der Konzentrationen der im System vorliegenden Partikel in Abhängigkeit vom Ni^{2+}-Ligand-Verhältnis verglichen wird[1]. Die Ergebnisse von Fig. 7.6 deuten an, dass NiBipy der stärkste Katalysator im System ist.

7.2.1 Einfluss des pH auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

In Fig. 7.7 ist der Einfluss des pH auf die Geschwindigkeit der katalatischen Reaktion wiedergegeben. Der NiBipy-Komplex ist bei pH 8.1o und 9.6o [2] zu 37,1% bezogen auf Ni_{tot} ausgebildet. Aehnlich wie beim $Ni(en)_2^{2+}$ hat die Kurve die Form einer Sättigungskurve. Offenbar reagiert ein OOH^- mit NiBipy.

7.2.2 Einfluss der Komplexkonzentration.

Aus Fig. 7.8 ist der Einfluss der NiBipy-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu entnehmen. Obschon die Steigung der Funktion nur ca. 0,5 beträgt, kann man zunächst versuchsweise die Beteiligung einer Partikel NiBipy an der

---

1) Stabilitätskonstanten von Anderegg [59]

2) bei pH 1o,o bildet sich ein Niederschlag (vgl. Fn.1 Seite 113)

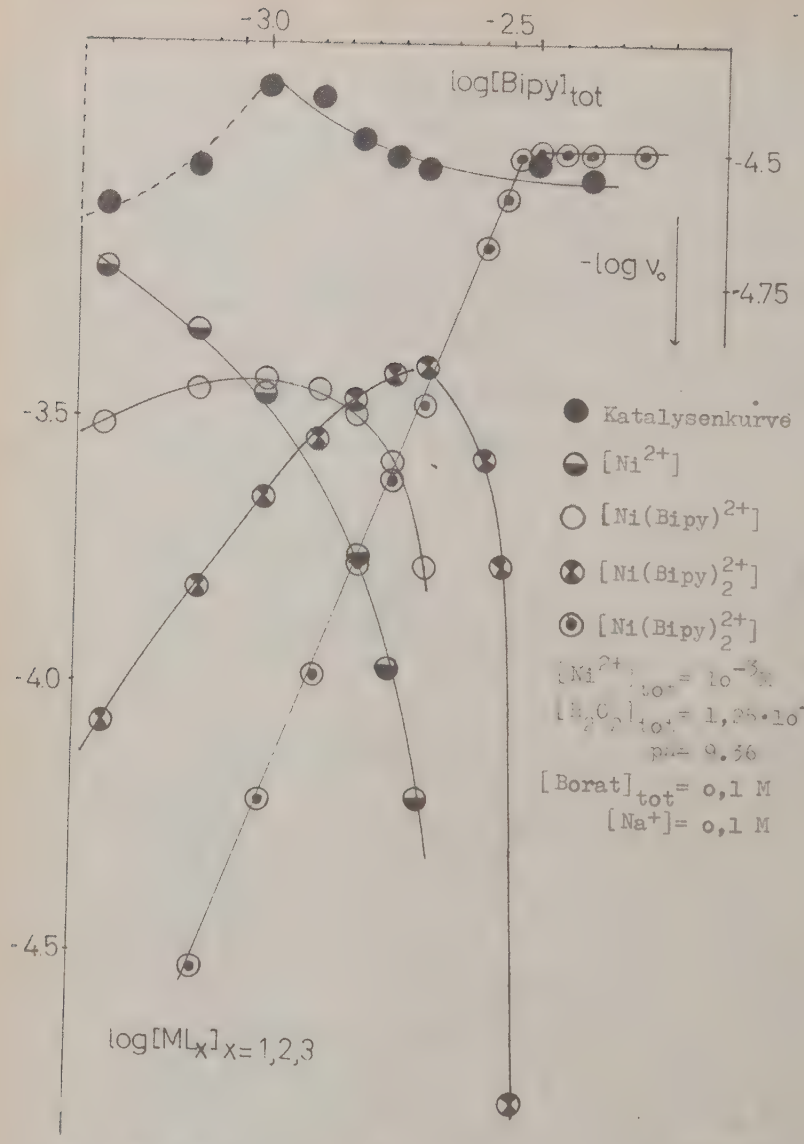


Fig. 7.6 Vergleich der Katalysenkurve des Ni^{2+}-$Bipy_x$-Systems mit den Konzentrationskurven der verschiedenen vorliegenden Partikeln Ni^{2+}, $Ni(Bipy)^{2+}$, $Ni(Bipy)_2^{2+}$, $Ni(Bipy)_3^{2+}$ in Abhängigkeit der $[Bipy]_{tot}$. Die Partikelverteilung wurde mit den Stabilitätskonstanten von Anderegg [59] berechnet.

Reaktion annehmen [1].

7.2.3 Einfluss von H_2O_2.

In Fig. 7.9 wird gezeigt, wie sich die Geschwindigkeit der katalatischen Reaktion mit der H_2O_2-Konzentration ändert. Man erhält eine typische Sättigungskurve. Aus diesem Diagramm muss man auf die Beteiligung eines H_2O_2 bzw. (unter Einschluss des Ergebnisses der pH-Abhängigkeit) eines OOH^- an der Reaktion schliessen.

7.2.4 Zum Mechanismus.

Mit den gefundenen Proportionalitäten sind die Ergebnisse von Zell und Sigel [21] bestätigt. Diese Autoren haben den $\log K^{NiBipy}_{NiBipyOOH}$--Wert des NiBipy-Adduktes spektrophotometrisch zu 4.5 abgeschätzt. Es gelang uns nicht, Versuche mit H_2O_2 im Unterschuss gegenüber dem Katalysator auszuführen; dessen Löslichkeit erlaubt es nicht, so grosse Katalysatorkonzentrationen in der Messlösung zu erreichen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit am Oxigraph bei kleinen H_2O_2-Konzentrationen noch messbar gewesen wäre. Wir können daher nur unter Vorbehalt feststellen, dass NiBipy wahrscheinlich nicht denselben Reaktionsweg wie CoHP und $Ni(en)_2^{2+}$ für die Katalyse der H_2O_2-Disproportionierung benützt, sondern eher den für Fe^{III}PTS gefundenen:

$$H_2O_2 \xrightleftharpoons{K_A} OOH^- + H^+ \qquad (13)$$

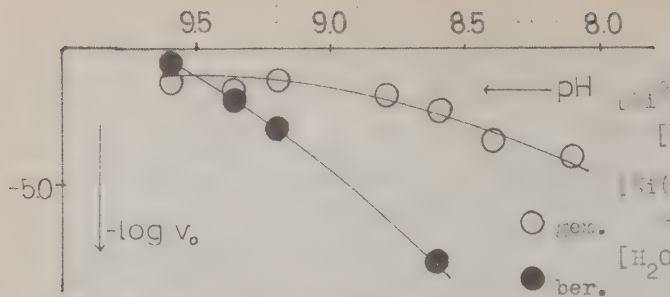
$$NiBipy + OOH^- \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NiBipyOOH^- \qquad (14)$$

$$NiBipyOOH^- \xrightarrow{k_3} X \qquad (15)$$

$$X + H_2O_2 \longrightarrow Produkte \qquad (16)$$

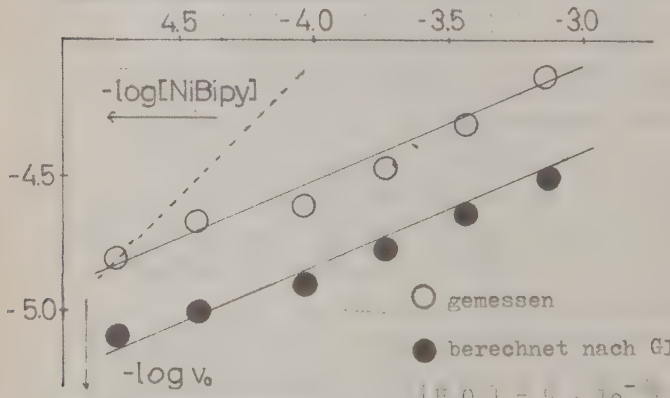
---

1) Die Abweichung von Steigung 1 lässt sich unter der Annahme einer Hydrolyse vom Typ 2 NiBipy + 2 H_2O $\rightleftharpoons$ $(NiBipy)_2(OH^-)_2$ + 2 H^+ erklären (vgl. 7.2.4)



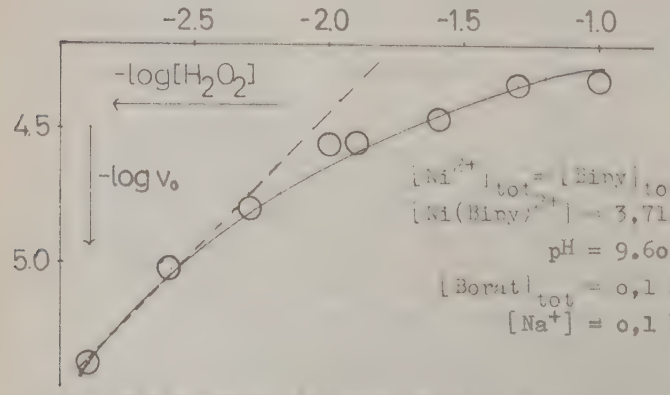
$[Ni^{2+}]_{tot} = [Bipy]_{tot} = 1o^{-3}M$
$[Ni(Bipy)^{2+}] = 3,71 \cdot 1o^{-4}M$
$[H_2O_2] = 1,25 \cdot 1o^{-2}M$

Fig. 7.7 Einfluss des pH. nach Gl. (17)



$[H_2O_2] = 5 \cdot 1o^{-3}$ M
pH = 9.2o
$[Borat]_{tot}$ = o,1 M
$[Na^+]$ = o,1 M

Fig. 7.8 Einfluss der Katalysatorkonzentration.



$[Ni^{2+}]_{tot} = [Bipy]_{tot} = 1o^{-3}$ M
$[Ni(Bipy)^{2+}] = 3,71 \cdot 1o^{-4}$ M
pH = 9.6o
$[Borat]_{tot}$ = o,1 M
$[Na^+]$ = o,1 M

Fig. 7.9 Einfluss der H_2O_2-Konzentration.

Für einen solchen Mechanismus gilt das Geschwindigkeitsgesetz (vgl. 4.1.9.1, Gleichung (15) und/oder (16)

$$v_o = \frac{k_3[\text{NiBipy}]_{tot}\,[H_2O_2]}{\frac{k_2 + k_3}{k_1 K_A}[H^+] + [H_2O_2]} \quad 1) \qquad (17)$$

Den Parameter $K_M = (k_2 + k_3)[H^+]/k_1K_A$ bestimmen wir aus der Steigung der Geraden ($m = -\frac{v_\infty}{K_M}$) des Lineweaver-Burk-Diagramms (Fig. 7.1o) [2] zu 1,16 · 10^{-2} M. Die pH-unabhängige[3] Grösse $k_1/(k_2+k_3)$ ergibt sich unter Verwendung des Werts 1,55 · 10^{-12} M für K_A [38] und dem pH-Wert 9.6o zu 1,4 · 10^{+4} M, log K = 4.15. Für den Fall $k_2 \gg k_3$ reduziert sich $k_1/(k_2 + k_3)$ zu $K^{NiBipy}_{NiBipyOOH^-}$, der Stabilitätskonstante des NiBipy-OOH^--Adduktes. Unter dieser Annahme können wir unseren logK-Wert mit dem von Zell und Sigel [21] von 4.5 vergleichen und stellen eine in Anbetracht der verschiedenen Messbedingungen recht gute Uebereinstimmung fest.

---

1) $[\text{NiBipy}]_{tot}$ wurde mit den Stabilitätskonstanten von Anderegg [59] für ein H_2O_2-freies System und ohne Berücksichtigung der Hydrolyse berechnet. Es ist nicht möglich, aus einem Geschwindigkeitsgesetz, welches unter Berücksichtigung der Bildungsgleichgewichte von NiBipy, $Ni(Bipy)_2$ und $Ni(Bipy)_3$ abgeleitet ist, mit Hilfe eines Lineweaver-burk-Diagramms die Reaktionsparameter zu bestimmen.

2) Mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, ohne Gewichtsfaktoren ausgewertet.

3) unter der Voraussetzung, dass keine Hydrolyse des Katalysators auftritt.

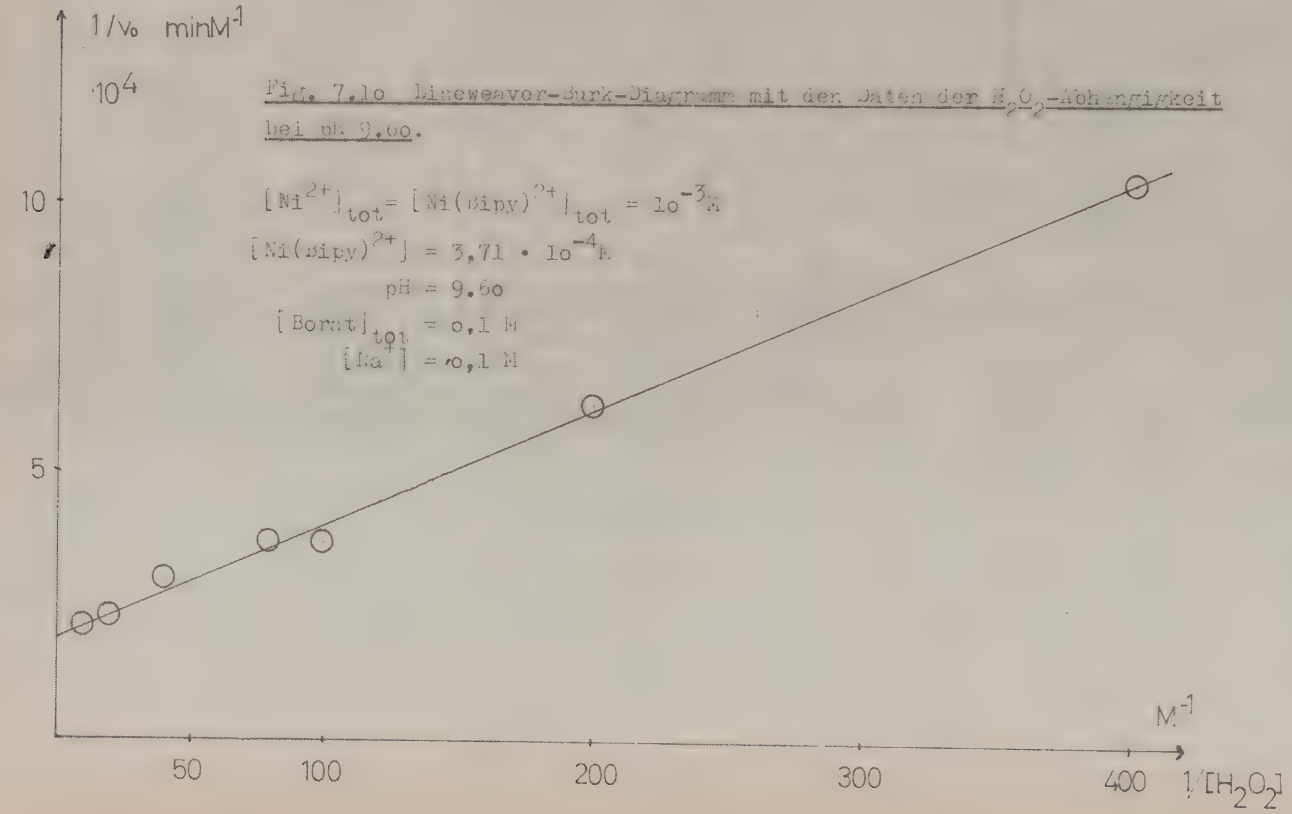


Fig. 7.1o Lineweaver-Burk-Diagramm mit den Daten der H_2O_2-Abhängigkeit bei ph 9.6o.

Die Sättigungsgeschwindigkeit V_∞ bestimmten wir aus dem y-Achsenabschnitt zu o,oooo542 $Mmin^{-1}$. Daraus erhalten wir - unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die NiBipy-Konzentration unter den Messbedingungen nur 37,1 % der totalen Ni^{2+}-Konzentration beträgt [1] - ein k_3 von o,146 min^{-1}. Die Wechselzahl beträgt infolgedessen o,292.

Mit den Parametern $(k_2+k_3)/k_1$ und k_3 und den entsprechenden Konzentrationen von H_2O_2 und NiBipy berechnen wir die pH-Abhängigkeitskurve mittels des Geschwindigkeitsgesetzes (16) und vergleichen sie mit der experimentellen Kurve (Fig. 7.7). Wie wir aus Figur 7.7 ersehen, verläuft diese berechnete Kurve viel steiler als die gemessene. Dies bedeutet, dass das von uns gemessene K_M einen Faktor enthält, der sich mit steigendem pH vergrössert. Ein solcher Faktor kann von der Hydrolyse des Katalysators herrühren. Dass die Abhängigkeitskurve der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration (Fig. 7.8) eine von +1 verschiedene Steigung aufweist, deutet an, dass die Hydrolyse nicht vom Typ

$$ML \cdot H_2O \rightleftharpoons MLOH + H^+ \qquad (18)$$

sein kann, denn bei einer solchen Hydrolyse verändert sich das Konzentrationsverhältnis zwischen Katalysator und hydrolysiertem Katalysator mit steigender Totalkonzentration bei konstantem pH nicht. Somit müsste in einem solchen Fall die Steigung der Katalysator-Konzentrations-Abhängigkeitskurve trotzdem +1 betragen. Anders verhält es sich, wenn ein binucleares Hydrolyseprodukt auftritt (vgl. 3.1.2.7). Dann ist eine solche Abweichung möglich, wie am Schluss dieses Abschnitts gezeigt werden wird.

Als Mögliche hydrolysierte Partikel sehen wir vor allem $(NiBipy)_2(OH^-)_2$. Wir wollen nun versuchen, die entsprechende Hydrolysenkonstante aufgrund unserer kinetischen Daten abzuschätzen. Dazu müssen wir zwei Annahmen treffen: erstens,

---

1) vgl. Fussnote Seite 115

dass $(NiBipy)_2(OH^-)_2$ unter unsern Bedingungen die einzige in nennenswerter Konzentration vorkommende hydrolysierte Partikel im pH-gebiet 8 - 10 ist. Zweitens nehmen wir an, dass die Hydrolyse bei pH 8.10 noch keine Rolle spielt. Mit diesen Voraussetzungen können wir aus dem Geschwindigkeitsgesetz (17)

$$v_o = \frac{k_3[NiBipy]_{tot}[H_2O_2]}{\frac{k_2+k_3}{k_1K_A}[H^+] + [H_2O_2]}$$

den Ausdruck $\frac{k_2+k_3}{k_1K_A} = K_x$ mit Hilfe des gemessenen v_o-Werts bei pH 8.10 berechnen. Den Wert für diesen Ausdruck setzen wir in die Gleichung für die Hydrolysenkonstante

$$K_H = \frac{[(NiBipy)_2(OH^-)_2][H^+]^2}{[NiBipy]^2} =$$

$$= \frac{k_3[H_2O_2](k_3[H_2O_2][NiBipy] - K_x[H^+]v_o + [H_2O_2]v_o)}{2K_x^2 v_o^2} \quad (19)^{1)}$$

1) Dieser Ausdruck wurde aus den Gleichungen (20), (21) und (22) abgeleitet:

$$K_H = \frac{[(NiBipy)_2(OH)_2][H^+]^2}{[NiBipy]^2} \quad (20)$$

$$[NiBipy]_{tot} = [NiBipy] + [NiBipy\cdot OOH^-] + 2[(NiBipy)_2(OH^-)_2] \quad (21)$$

$$\frac{d[NiBipy\cdot OOH^-]}{dt} = k_1K_A\frac{[H_2O_2]}{[H^+]}[NiBipy] - (k_2+k_3)[NiBipy\cdot OOH^-] = 0 \quad (22)$$

Für $[NiBipy]_{tot}$ wurde die unter denselben Bedingungen, aber für H_2O_2-freies Milieu und ohne Berücksichtigung der Hydrolyse berechnete Konzentration eingesetzt. (vgl. Fussnote 1, Seite 115)

ein und berechnen K_H mittels der gemessenen v_o-Werte bei verschiedenen pH. Die Resultate sind in Tab. 7.1 wiedergegeben.

Tabelle 7.1.

pH	pK_H
9.6o	13.24
9.36	13.19
9.2o	13.27
8.8o	13.23
8.59	13.25

$$\overline{pK_H} = 13.24 \quad ^{1)}$$

Die gute Uebereinstimmung der berechneten pK_H-Werte über eine ganze pH-Einheit stützt die Annahme einer Hydrolyse vom Typ

$$2\ ML + 2\ H_2O \rightleftharpoons 2\ MLOH + 2\ H^+$$

Eine weitere Möglichkeit für eine Verifizierung ergibt sich in der Berechnung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration mit dem aus Gleichung (19) durch Umformung erhaltenen Geschwindigkeitsgesetz (23).

$$v_o = \frac{k_3[H_2O_2]\sqrt{(K_x[H^+]-[H_2O_2])^2 + 8K_x^2K_H[NiBipy]_{tot}}}{4K_x^2K_H} - \frac{k_3[H_2O_2](K_x[H^+]-[H_2O_2])}{4K_x^2K_H} \qquad (23)$$

1) Dieser Wert erscheint grössenordnungsmässig vernünftig, denn Perrin und Sharma [6o] haben für die entsprechende Konstante des Cu^{2+}-Bipyridin-Systems einen pH-Wert von 11.o6 gefunden.

Mit diesem Ausdruck berechnen wir die Abhängigkeit von v_o von der Katalysatorkonzentration und vergleichen die berechnete Funktion mit der experimentell bestimmten (Fig. 7.8). Wir stellen fest, dass die beiden Kurven parallel verlaufen. Die Verschiebung rührt vermutlich daher, dass unsere Werte von K_X und K_H nicht sehr genau sind (K_X und K_H wurden unter der Voraussetzung berechnet, dass bei pH 8.1o noch keine nennenswerte Hydrolyse auftritt). Obschon sich unsere Ergebnisse mit der Annahme einer Hydrolyse unter Bildung einer binuclearen Partikel erklären lassen, ist damit das Auftreten dieser Hydrolyse noch nicht bewiesen. Weitere Untersuchungen sind zur endgültigen Abklärung dieses Problems notwendig.

7.3 Verhalten des Ni^{2+}-Imidazolylmethylamin- und des Ni^{2+}-Histamin-Systems.

Fig. 7.11 zeigt einen Vergleich der Katalysekurve des Ni^{2+}-Imidazolylmethylamin-Systems mit den berechneten [1] Konzentrationskurven der verschiedenen Partikel. Fig. 7.12 zeigt dasselbe für das Ni^{2+}-Histamin-System. In diesen Systemen ist offenbar das hydrolysierte Metallion der stärkste Katalysator. Sowohl die 1:1 -, als auch die 1:2- und 1:3-Komplexe scheinen ziemlich inaktiv zu sein.

7.4 Folgerungen.

Wir haben bei den untersuchten Ni^{II}-Komplexen zwei bekannte Reaktionswege wiedergetroffen: $Ni(en)_2^{2+}$ verhält sich ähnlich wie CoHP und $NiBipy^{2+}$ ähnlich wie FePTS. Wenn wir die erhaltenen Daten und Informationen über die beiden Ni^{II}-Systeme vergleichen, so stellen wir fest:

a) Das $Ni(en)_2^{2+}$-OOH^--Addukt scheint relativ stabil zu sein. Die Stabilitätskonstante konnten wir nicht

---

1) Stabilitätskonstanten von Holmes und Jones [61]

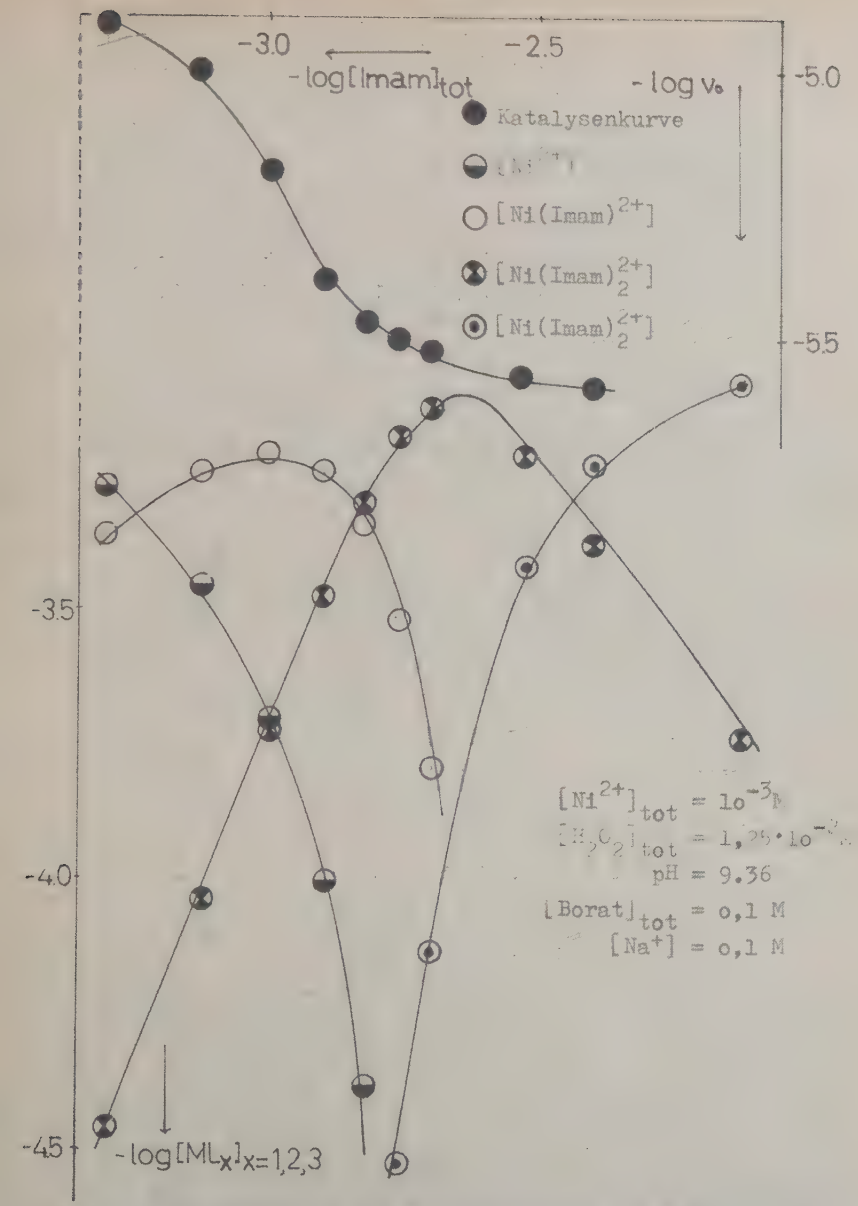


Fig. 7.11 Vergleich der Katalysenkurve des Ni^{2+}-$Imam_x$-Systems mit den Konzentrationskurven der verschiedenen Partikel Ni^{2+}, $Ni(Imam)^{2+}$, $Ni(Imam)_2^{2+}$, $Ni(Imam)_2^{2+}$ in Abhängigkeit von $[Imam]_{tot}$. (Stabilitätskonstanten v. Holmes et al. [61]).

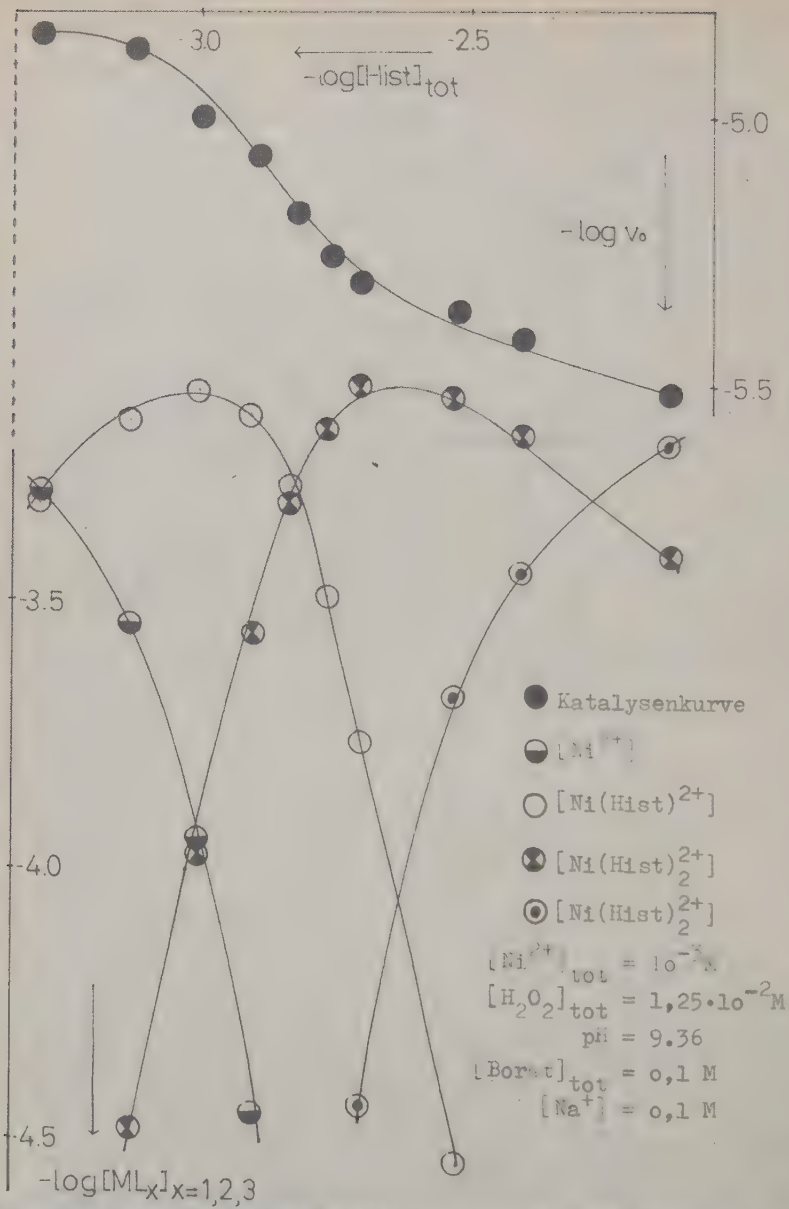


Fig. 7.12 Vergleich der Katalysenkurve des Ni^{2+}-$Hist_x$-Systems mit den Konzentrationskurven der verschiedenen Partikel Ni^{2+}, $Ni(Hist)^{2+}$, $Ni(Hist)_2^{2+}$, $Ni(Hist)_3^{2+}$ in Abhängigkeit von der $[Hist]_{tot}$. (Stabilitätskonst. v. Holmes et al.[61]).

bestimmen. Auch das $NiBipy^{2+}$-OOH^--Addukt ist recht stabil: log K = 4.15 (Zell und Sigel: 4.5[1])[21]).

b) Das $Ni(en)_2^{2+}$-OOH^--H_2O_2-Addukt ist ziemlich instabil, seine Dissoziationskonstante beträgt unter der Annahme, dass $k_4 \gg k_5$ o,256 M: $\log K_{Ni(en)_2^{2+}\cdot OOH^-\cdot H_2O_2}^{Ni(en)_2^{2+}\cdot OOH^-} = -0.59$

c) Der Zerfallsschritt des $Ni(en)_2^{2+}\cdot OOH^-\cdot H_2O_2$ ist ca. 4 mal rascher als der des $NiBipy^{2+}\cdot OOH^-$.

Als Fazit aus unseren Untersuchungen an Ni^{II}-Komplexen könnte man vermuten, dass stark ungesättigte Liganden das Ni^{2+} im zweifach koordinierten Komplex aktivieren und im vierfach koordinierten desaktivieren. Gesättigte Liganden scheinen das Ni^{2+} im vierfach koordinierten Zustand stark zu aktivieren. Bei Liganden, welche sowonl gesättigte wie auch ungesättigte Strukturelemente besitzen, scheinen weder die 1:1-Komplexe noch die 1:2-Komplexe besonders aktiv zu sein. Angesichts des nicht sehr umfangreichen Materials, das uns zur Verfügung steht, bedarf eine solche Vermutung aber noch der Ueberprüfung.

---

1) Sigel und Zell haben ihre Konstante im pH-Gebiet 8-9 auch ohne Berücksichtigung der Hydrolyse von NiBipy ermittelt.

8. DISKUSSION UND AUSBLICK.

Wir wollen nun versuchen, aus den H_2O_2-Disproportionierungsversuchen Informationen über den Einfluss von Liganden auf die Chemie von Metallionen in wässeriger Lösung zu gewinnen. Dazu ist es nötig, die erhaltenen Resultate etwas zu klassieren.

Wir haben die Komplexe von fünf verschiedenen Metallionen, Fe^{III}, Co^{II}, Co^{III}, Ni^{II} und Cu^{II}, untersucht und dabei gefunden, dass vierfach koordinierte Komplexe von Cu^{II} den H_2O_2-Zerfall nicht, von anderen Metallionen in verschiedenem Masse katalysieren. Bei den untersuchten Komplexen haben wir zwei deutlich verschiedene Typen von Reaktionswegen gefunden. Einmal wird ein H_2O_2 oder ein OOH^- an das Metall koordiniert und dieses Addukt erleidet dann eine irreversible Transformation im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, bevor es mit einem zweiten H_2O_2 weiterreagiert. Beim andern Mechanismus werden ein OOH^- und ein H_2O_2 (oder ein zweites OOH^-) koordiniert und der Zerfallsschritt erfolgt intramolekular. Der erste Mechanismus scheint typisch für Fe^{III}-Komplexe zu sein, ist er doch auch für Fe^{3+}-Ionen [23], Fe^{III}-Triaethylentetramin [28], Haemin [24 - 27] und auch für Katalase [37] postuliert worden. Darüberhinaus haben wir denselben Mechanismus für Co^{II}PTS und $NiBipy^{2+}$ gefunden. Ob er auch für andere Co^{II}-Komplexe typisch ist, kann anhand dieses einzigen Beispiels nicht gesagt werden. Für Nickelkomplexe ist er sicher nicht charakteristisch, denn $Ni(en)_2^{2+}$ gehört zur andern Gruppe. Der zweite Mechanismus mit der Assoziation von zwei H_2O_2 vor dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ist möglicherweise typisch für Co^{III}-Komplexe.

Auf eine auffallende Eigentümlichkeit möchten wir an dieser Stelle hinweisen. Bei verschiedenen Katalysatoren ist der Zerfall von Addukten verschiedener Zusammensetzung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, wobei wir aus den Ergebnissen beim FePTS und beim Diaquocobinamid schliessen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt schneller ver-

läuft, wenn die Substrate deprotoniert sind. Die Deprotonierung von H_2O_2 im Komplex oder die Assoziation von OOH^- scheint mit der Hydrolysentendenz des jeweiligen Katalysators zusammenzuhängen. Bei FePTS finden wir eine Hydrolyse, wenn auch komplizierter Natur, und hier tritt auch ein OOH^--Addukt auf. Bei Co^{II}PTS gibt es keine Hydrolyse und vermutlich auch kein OOH^--Addukt. CoHP hydrolysiert einmal (pK = 10.5 [19]), und wir finden, dass nur ein H_2O_2 im zerfallenden Komplex deprotoniert ist. Diaquocobinamid hydrolysiert zweimal (pK_1 = 6.0 pK_2 = 10.5 [20]) und tatsächlich gibt es gute Hinweise dafür, dass zwei deprotonierte Substrate im zerfallenden Addukt enthalten sind. Es sind dies noch zu wenige Beispiele, als dass man daraus eine allgemeingültige Regel ableiten dürfte, aber das Auftreten des Phänomens bei verschiedenen Metallen lässt doch an eine solche Möglichkeit denken.

Wir wollen nun kurz überlegen, was während dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vor sich gehen könnte. Wenden wir uns zunächst dem ersten, für Fe^{III}-Komplexe typischen Mechanismus zu. Hierbei fällt beim Fe^{III}PTS und beim Co^{II}PTS der von Wang [28] für den Fall des Fe^{III}-Triaethylentetramins vorgeschlagene Weg über ein zyklisches H_2O_2-Addukt weg, weil dafür zwei cis-ständige Koordinationsstellen verfügbar sein müssen, was bei unseren Katalysatoren nicht der Fall ist. Die von Kremer [23] für den Fe^{3+}-Ion-katalysierten H_2O_2-Zerfall vorgeschlagene Variante mit einem linearen Zwischenprodukt, $M^{3+} \cdot OOH^-$, die kinetisch vom Wang'schen Mechanismus nicht zu unterscheiden ist,

$$M^{3+} + OOH^- \rightleftharpoons M^{3+} \cdot OOH^- \qquad (1)$$

$$M^{3+} \cdot OOH^- \longrightarrow MO^{3+} + OH^- \qquad (2)$$

$$MO^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow M^{3+} + O_2 + H_2O \qquad (3)$$

bleibt als Alternative übrig, da hier nur eine freie Koor-

dinationsstelle und nicht zwei cis-ständige vonnöten sind. Während Schritt 2 findet eine Verschiebung von negativer Ladung vom zentralen Sauerstoff von OOH^- auf den peripheren statt (Fig. 8.1). [1]

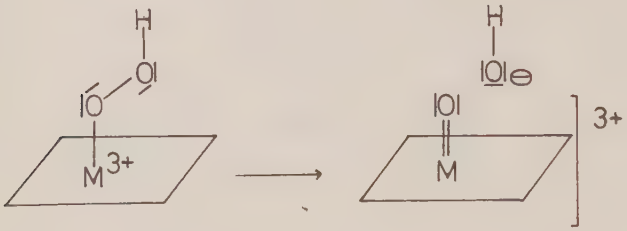


Fig. 8.1

Die beim FePTS festgestellte Tatsache, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt auch mit einem Addukt FePTS·H_2O_2 verlaufen kann, aber viel langsamer als mit FePTS·OOH^-, stützt den vorgeschlagenen Mechanismus für den Fall dieses Katalysators, denn es ist klar, dass der Ladungstransfer auf das periphere Sauerstoffatom erschwert ist, wenn das zentrale protoniert ist.

Für den Ablauf des zweiten Mechanismus existieren unseres Wissens in der Literatur noch keine Vorschläge. Da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt schneller ist, wenn die zweite koordinierte Substratpartikel ebenfalls deprotoniert ist, nehmen wir an, dass auch hier ein Ladungstransfer von

---

1) Das bei dieser Reaktion entstehende O_2 stammt aus einer O-O-Bindung, ob der Katalysator nun Katalase, ein Fe-Komplex [28] oder Fe^{3+}-Ion [62] ist. Also wird MO^{3+} vom zweiten H_2O_2 reduziert.

einem zentralen auf ein peripheres Sauerstoffatom erfolgt. Unsere Vorstellung von diesem Mechanismus wollen wir in nachstehender Figur (Fig. 8.2) verdeutlichen.

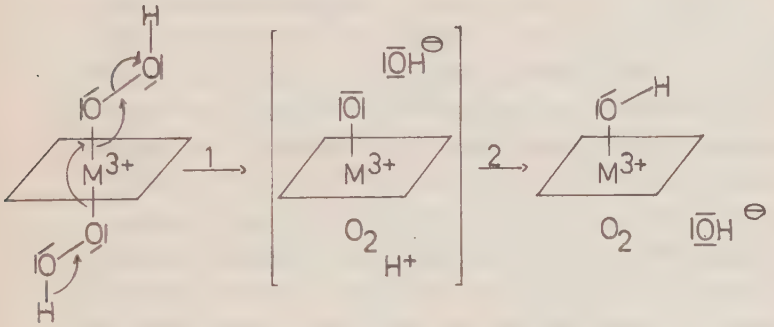


Fig. 8.2

Schritt 1 wäre dann geschwindigkeitsbestimmend, Schritt 2 hingegen sehr rasch.

Für die Katalyse durch $Ni(en)_2^{2+}$ wäre allerdings ein weiterer, von Sigel et al. [63] für die H_2O_2-Zerfallskatalyse durch Cu^{2+}-Bipyridin vorgeschlagener Mechanismus möglich, weil hier durchaus zwei cis-ständige Koordinationsstellen verfügbar sind. Dieser Mechanismus ist in Fig. 8.3 dargestellt.

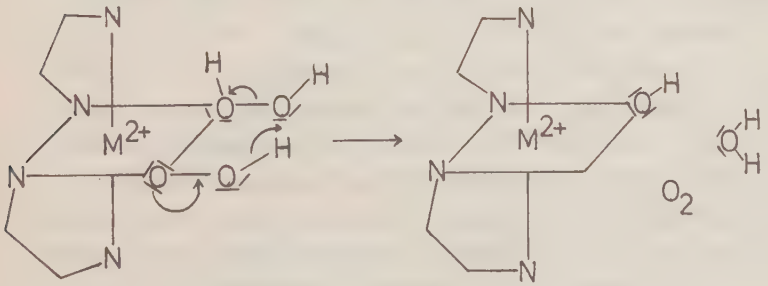


Fig. 8.3

Nach der Diskussion der Mechanismen wollen wir uns dem Einfluss der Natur des Liganden auf die Aktivität eines Zentralatoms zuwenden. Da unsere Versuche sich zumeist auf Co^{III}-Komplexe beziehen, wollen wir uns auf die Betrachtung des Einflusses von Liganden auf das Co^{III}-Zentralion beschränken. Als erstes fällt auf, dass die katalytische Aktivität mit zunehmender Anzahl Doppelbindungen im Ligand-Ringsystem bis zum Co-Haematoporphyrin ansteigt und zum Co^{III}PTS·OH hin stark abfällt. Das Ansteigen der Katalyse mit zunehmender Anzahl π-Bindungen im Liganden ist mit grösster Wahrscheinlichkeit darauf zurückzuführen, dass infolge von d-π-Wechselwirkungen zwischen Metall und Ligand ersteres "labilisiert" wird (Co^{III}-Komplexe sind ja normalerweise inert). Nun ist aber auch die Konstante des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes beim CoHP grösser als beim Diaquocobinamid, d.h. wenn Fig. 8.2 die tatsächlichen Verhältnisse einigermassen richtig wiedergibt, ist bei ersterem auch der Elektronendurchfluss durch das Zentralatom rascher. Das kann damit zusammenhängen, dass im Porphyrinkomplex selbst zwei deprotonierte Pyrrolstickstoffatome als negative Liganden fungieren und beim Cobinamid nur ein solcher negativer Ligand vorhanden ist, sodass die Elektronendichte am Zentralion beim CoHP grösser ist als am Corrinoid (die Basizität der Pyrrolstickstoffe, die ebenfalls einen Einfluss auf die Elektronendichte am Zentralion [64] hat, dürfte bei beiden etwa gleich sein). Dadurch ist die "Beweglichkeit" der Elektronen am Zentralatom von CoHP grösser und ein Elektronendurchfluss damit erleichtert. Die geringe Aktivität von Co^{III}PTS lässt sich vermutlich dadurch erklären, dass infolge des elektronenanziehenden Effekts der vier Sulfogruppen die Pyrrolstickstoffe nur noch wenig basisch sind. So lässt sich z.B. H_2PTS in wässrigem Milieu nicht mehr protonieren [29]. Dadurch herrscht am Zentralatom eine geringere Elektronendichte.als im entsprechenden Porphyrinkomplex und der Elektronendurchfluss ist dementsprechend erschwert.

Diese Ausführungen zeigen, dass anhand des für die Co^{III}-Komplexe aufgestellten Reaktionsschemas Hinweise für den Einfluss der Ligandnatur auf die katalytische Aktivität gewonnen werden können.

Durch die Untersuchung weiterer geeigneter Co^{III}-Komplexe liesse sich das hier entworfene Bild entweder bestätigen oder modifizieren. Möglicherweise lässt sich auf Grund der Kenntnis von Mechanismen und Konstanten der katalytischen Reaktionen weiterer Co^{III}-Komplexe auch eine Korrelation zwischen Hydrolyse und OOH^--Adduktbildung aufstellen. Allerdings ist zu erwarten, dass bei normalen inerten Co^{III}-Komplexen der Austritt von H_2O aus der Koordinationssphäre bzw. die Assoziation des Substrats zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird; in solchen Fällen ist ein Vergleich mit labilen Co^{III}-Komplexen nicht möglich. Im weiteren wäre es interessant, ähnliche Untersuchungen an Nickelkomplexen durchzuführen, weil hier einer der beim Co^{III} bestimmenden Effekte, die kinetische Inertheit, wegfällt, jedenfalls wenn es sich um oktaedrische Ni^{II}-Komplexe handelt. Wenn der Uebergang von oktaedrischer zu quadratisch planarer Koordination von der Ligandfeldstärke abhängt und kontinuierlich ist, können wir möglicherweise die relative Ligandfeldstärke einer Reihe von Liganden bestimmen. Die Michaeliskonstanten, die wir bei den katalatischen Reaktionen der entsprechenden Komplexe bestimmen, sind ein Mass für die entsprechenden Dissoziationskonstanten der ternären Peroxoaddukte. Wenn nun steigende Ligandfeldstärke mehr und mehr zu quadratisch planarer Struktur führt, müsste sich dies in einer abnehmenden Stabilität der entsprechenden Peroxoaddukte ausdrücken. Die Reihenfolge der Michaeliskonstanten ergäbe dann die Reihenfolge der entsprechenden Liganden in bezug auf die Ligandfeldstärke.

9. EXPERIMENTELLER TEIL.

9.1 Reagenzien.

Kupfer-, Kobalt-, Nickel- und Ammoniumeisen(III)sulfat wurden von der Firma British Drug Houses Ltd., Poole, England, Kupfer-, Nickel- und Kobaltperchlorat, Aethylendiamin, Haematoporphyrin-Dihydrochlorid und Haeminchlorid von Fluka AG. Buchs, Bipyridin von Merck AG. Darmstadt, bezogen.

H_2PTS wurde uns freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. K. Bernauer, Neuchâtel [16, 29], Cyclam[1] von Herrn Dr. A. Portmann, Basel [54], das K-Salz der 4-Sulfophthalsäure von der Firma Bayer AG. Leverkusen, und Diaquocobinamid von Herrn Doz. Dr. O. Wagner vom Institut für Biochemie und Biotechnologie der TH Stuttgart zur Verfügung gestellt.

9.2 Apparate.

Zur pH-Messung verwendeten wir ein pH-Meter Modell E 353 B der Metrohm AG. Herisau, und eine U-Mikroglaselektrode.

Titrationskurven wurden mit dem Potentiographen Modell E 336 der Metrohm AG aufgenommen.

Zur Konzentrationsbestimmung von H_2O_2 mit Hilfe von Titanylsulfatreagens verwendeten wir Beckman-Spektrophotometer Modell B und DB.

Spektren wurden zum Teil mit einem Beckman-Spektrophotometer Modell DB, zum Teil mit einem Cary-Spektrophotometer Modell 14 aufgenommen.

Für die kinetischen Messungen verwendeten wir einen Oxygraph der Gilson Medical Electronics, Middleton, Wisconsin, USA, mit einer Beckman-Clark-Elektrode.

---

1) Nach [53] hergestellt und viermal aus Dioxan umkristallisiert. Mp. 184-185°C (vgl. [67]).

9.3 Synthesen.

9.3.1 Bekannte Komplexe.

a) Tetrabenzo-[b,f,j,n][1,5,9,13]-tetraazacyclohexadecatetraen-Cu^{II}-Perchlorat, $CuTAAB(ClO_4)_2$, wurde aus o-Aminobenzaldehyd [66] und $Cu(ClO_4)_2$ nach Melson und Busch [12] dargestellt.

Ber.:	C	49,83%	H	2,99%	N 8,3o%
Gef.:	"	49,oo%	"	3,1 %	" 8,3 %

b) 2,12-Dimethyl-3,7,11,17-tetraazabicyclo(11,3,1)heptadeca-1(17),2,11,13,15-pentaen-Cu^{II}-Perchlorat, $CuCR(ClO_4)_2$, wurde aus 2,6-Diacetylpyridin, Bis-(Aminopropyl)-amin und $Cu(ClO_4)_2$ nach Karn und Busch [13] hergestellt.

Ber.:	C	34,59%	H	4,26%	N lo,76%
Gef.:	"	34,53%	"	4,49%	" 11,1o%

c) Aethylenbis-(2-pyridylaldimin)-Cu^{II}-Perchlorat, $CuPEP(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Dieser Komplex wurde von Busch und Bailar [14] aus dem freien Liganden und $CuCl_2$ als Dichlorid bereits hergestellt. Wir synthetisierten ihn jedoch direkt mit Hilfe einer Templatreaktion[1)].
Zu 4 g Pyridin-2-aldehyd in 25 ml Aethanol 6,9 g Cu-Perchlorat zugeben, 1,1 g Aethylendiamin dazupipettieren, 4 h bei 6o° halten. Nach Abkühlen gesättigte $NaClO_4$-Lösung zugeben: blaugrüne Kristalle. Umkristallisiert aus Wasser unter Zusatz von $NaClO_4$.

Ber.:	C	31,2%	H	3,35%	N lo,43%
Gef.:	"	3o,7%	"	2,9 %	" lo,2 %

Die Substanz explodiert beim Verbrennen heftig, weshalb

---

1) Kutscher und Hoyer [15] beschrieben die Darstellung des Komplexes mittels einer der unseren ähnlichen Templatreaktion.

für die Elememtaranalyse nicht die üblichen Fehlergrenzen gelten. Das IR-Spektrum dieses Komplexes zeigt die von Busch und Bailar [14] angegebenen Banden.

d) Cu^{II}-Phthalocyanintetrasulfonsäure-tetra-Na-Salz, $CuPTS \cdot 2H_2O$: Hergestellt und gereinigt nach Weber und Busch [17], königsblaues, sehr hygroskopisches Pulver.

Ber.:	C	37,66%	H	1,58%	N 1o,98%
Gef.:	"	37,7o%	"	2,54%	" 1o,68%

e) Co^{II}-Phthalocyanintetrasulfonsäure-tetra-Na-Salz, $CoPTS \cdot 2H_2O$: Hergestellt und gereinigt nach Weber und Busch [17], blaues, hygroskopisches Pulver.

Ber.:	C	37,82%	H	1,59%	N 11,o3%
Gef.:	"	37,8 %	"	1,9 %	" 11,1 %

f) Hydroxo-Co^{III}-Phthalocyanintetrasulfonsäure-tetra-Na-Salz, $Co^{III}PTS \cdot OH$: Hergestellt in Lösung nach Weber und Busch [11].

g) Ni^{II}-Phthalocyanintetrasulfonsäure-tetra-Na-Salz, $NiPTS \cdot 6H_2O$: Hergestellt nach Weber und Busch [17], blaues, hygroskopisches Pulver.

Ber.:	C	35,4%	H	2,22%	N 1o,32%
Gef.:	"	35,5%	"	2,2 %	" 1o,3 %

h) Fe^{III}-Phthalocyanintetrasulfonsäure- tri-Na-Salz, $FePTS \cdot 4H_2O$: Hergestellt in Analogie zu Weber und Busch [17], grünlichblaues, hygroskopisches Pulver.

Ber.:	C	37,48%	H	1,97%	N 1o,93%
Gef.:	"	37,5o%	"	2,o5%	" 11,o4%

i) Cu^{II}-Cyclam-Komplex: Die für eine Lösung bestimmter Konzentration berechnete Menge $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ wird mit 5% Ueberschuss an Cyclam bei pH 7 eine Nacht lang bei 4o°C gehalten.

k) 10^{-3}M Lösung des Co^{III}-Cyclam-Perchlorat-Komplexes: Hergestellt nach Portmann [54].

l) Co^{III}-Haematoporphyrin IX: Die für eine Lösung bestimmter Konzentration berechnete Menge $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ wird mit 5% Ueberschuss an Haematoporphyrin-Dihydrochlorid solange bei pH 8 und 45°C gehalten, bis sich das Spektrum nicht mehr ändert (ca. 4 h). Man erhält die von McConnel et al. [68] beschriebenen charakteristischen zwei Banden bei 559 und 525 nm.

m) Carbonato-5,7,7,12,14,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-4,11-dien-Co^{III}-Perchlorat: Nach Sadasivan und Endicott [52] hergestellt.
Das Carbonat wird durch zweistündiges Durchleiten von N_2 durch eine Lösung des Carbonatokomplexes bei pH 2,5 entfernt.

9.3.2 Bisher noch unbekannte Komplexe.

a) 2-(2,5-Diaza-1-methenyl-7-amino-2-heptenyl)-6-acetyl-pyridin-Cu^{II}-Perchlorat, $CuDPEN(ClO_4)_2 \cdot H_2O$:
1,1 g 2,6-Diacetylpyridin wurden in 10 ml EtOH gelöst, mit 2,5 g $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ in 20 ml Wasser und mit 0,7 g Diaethylentriamin versetzt. Es wurde 8 h auf 60-70°C erwärmt der EtOH wurde abdestilliert und zur verbliebenen Lösung gesättigte $NaClO_4$ zugegeben: Grünblaue Kristalle, welche aus Wasser unter Zusatz von $NaClO_4$ umkristallisiert wurden.

Ber.:	C	29,55%	H	4,00%	N 10,55%
Gef.:	"	29,18%	"	4,05%	" 10,33%

b) 2-(6-Acetyl-2-pyridyl)-4-(6-α-aminoaethyl-2-pyridyl)-3-aza-2-penten-Cu^{II}-Perchlorat, $CuDPDP(ClO_4)_2 \cdot H_2O$:
2,6-Diacetylpyridindioxim wurde nach einer allgemeinen Vorschrift [69] dargestellt: m.p. 231-233°C.
Das Dioxim wird mit Zn in Eisessig 3 h am Rückfluss re-

duziert und nach Abdestillieren des Eisessigs alkalisch gestellt und ausgeäthert. Resultat: o,3 g des Amins als Oel.

Dieses Oel wurde mit o,3 g 2,6-Diacetylpyridin und o,7 g Cu-Perchlorat in 1o ml Wasser und 1o ml EtOH 3 h am Rückfluss gehalten. Beim Abkühlen fielen blaue Kristalle aus, welche aus H_2O umkristallisiert werden konnten.

Ber.:	C	36,55%	H	4,o6%	N 9,47%
Gef.:	"	36,54%	"	4,14%	" 8,58%

c) Propylenbis-(2-pyridylaldimin)-Cu^{II}-Perchlorat, $CuPPP(ClO_4)_2$: Analog der Darstellung von $CuPEP(ClO_4)_2$ mit 4 g Aldehyd, 6,9 g Cu-Perchlorat und 1,35 g Propylendiamin. Blaugrünes Produkt, umkristallisiert aus EtOH.

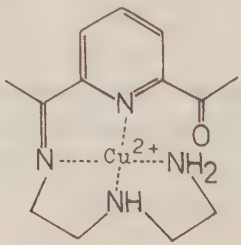
Ber.:	C	35,oo%	H	3,13%	N 1o,88%
Gef.:	"	35,24%	"	3,o7%	" 1o,71%

d) o-Phenylenbis-(2-pyridylaldimin)-Cu^{II}-Perchlorat, $CuPPheP(ClO_4)_2$:
Analog mit 2 g Aldehyd, 3,5 g Cu-Perchlorat und 1 g Phenylendiamin. Grüne Nadeln, umkristallisiert aus 5o proz. Alkohol.

Ber.:	C	36,9%	H	3,o7%	N 9,6%
Gef.:	"	36,1%	"	2,1 %	" 9,7%

9.3.3 Identität der bisher noch nicht bekannten Komplexe.

a) Folgende Tatsachen sprechen für die nachstehend für $CuDPEN(ClO_4)_2$ angegebene Struktur:



1. Analysenergebnis
2. Durch Trocknen im Hochvakuum bei 100° während eines Tages kann ein H_2O entfernt werden:

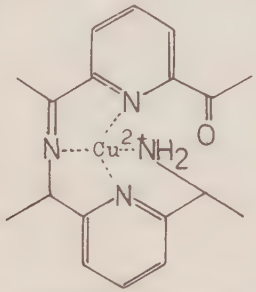
   $C_{13}H_{28}O_9N_4Cl_2Cu$ Ber.: N 10,95%
   Gef.: " 10,90%, 10,95%

   Die Substanz explodiert beim Verbrennen heftig. Deshalb wurde nur N bestimmt.
3. Im IR-Spektrum treten folgende charakteristische Banden auf:

C = O		1705 cm^{-1}
C = N	alkyl	1640
C = N	aryl	1600
N - H	3 Banden zwischen 3200 und 3400 cm^{-1}	

4. Der Komplex wird beim Ansäueren mit 1 N HCl sofort entfärbt, was bei $CuCR(ClO_4)_2$ selbst bei längerem Kochen nicht gelingt.

b) Bei $CuDPDP(ClO_4)_2$ sprechen für die nachstehend angegebene Struktur:



1. Analyse
2. Durch Trocknen (100°, 2 Tage Hochvakuum) kann nur ein H_2O entfernt werden:

   $C_{18}H_{22}O_9N_4Cl_2Cu$ Ber.: N 10,78% H 3,87%
   Gef.: " 10,6 % " 4,0 %

   Auch diese Substanz explodiert heftig. Deshalb wurde der C-Gehalt nicht angegeben.
3. Im IR-Spektrum treten folgende Banden auf:

C = O		1705 cm^{-1}
C = N	alkyl	1610
C = N	aryl	1600
N - H	2 Banden zwischen 3200 und 3400 cm^{-1}	

4) Sofortige Entfärbung beim Ansäuern.

c) Die beiden zu $CuPEP(ClO_4)_2$ analogen Komplexe $CuPPP(ClO_4)_2$ und $CuPPheP(ClO_4)_2$ zeigen die beiden C = N-Schwingungen bei 1600 und 1640 bzw. 1610 und 1640 cm^{-1}.

9.4 Messmethoden.

9.4.1 Titanreagens-Methode.

Für die kinetischen Versuche wurden folgende Messlösungen (Gesamtvolumen 5 ml) verwendet: $[Cu^{2+}\text{-Komplex}] = 4 \cdot 10^{-4}$M, $[H_2O_2] = 8 \cdot 10^{-3}$M. Der pH-Wert der Lösungen wurde - etwas höher als gewünscht - vor der Zugabe von H_2O_2 mit 1 N NaOH eingestellt. Nach H_2O_2-Zugabe und Ablesung des pH-Werts wurden - zuerst sofort und dann in geeigneten Zeitabständen - Proben zur Bestimmung der H_2O_2-Konzentration entnommen. Diese erfolgte spektrophotometrisch (bei 410 nm) mit Hilfe von Titanylsulfat in 3 N H_2SO_4. Die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung in bezug auf H_2O_2 ($k = (2{,}30/t) \cdot \log([H_2O_2]_o/[H_2O_2]_t)$) wurden aus den Messwerten innerhalb der ersten 20 min. nach Reaktionsbeginn berechnet. Die Messungen wurden in einem thermostatisierten Gefäss (25°C) ausgeführt.

9.4.2 Oxygraph.

Die Messzelle fasst 5,1 ml; diesem Volumen muss die Messlösung angepasst werden, da die Zelle während der Messung voll sein muss. Je nach gewünschter Katalysatorkonzentration pipettiert man eine bestimmte Menge einer Stammlösung des jeweiligen Katalysators in die Zelle, gibt dazu 2 ml eines 0,255 M Borat- oder 0,1275 M Phosphatpuffers, deren Na^+-Konzentration mit $NaClO_4$ auf 0,255 M gebracht wurde, wobei

die vom Puffer selbst stammende Na^+-Konzentration berücksichtigt wurde, und pipettiert soviel H_2O zu, dass das Gesamtvolumen dieser Lösung gleich dem Zellenvolumen minus dem Volumen der noch zuzugebenden H_2O_2-Lösung ist. Diese Lösung spült man dann in der Messzelle solange mit reinem Stickstoff, bis die Sauerstoffkonzentration auf weniger als $2 \cdot 10^{-5}$M abgesunken ist. Dann schliesst man die Messzelle, und durch die Kapillare des Stopfens wird mit einer 1 ccm-Tuberculin-Spritze die gewünschte Menge H_2O_2 - vorher mit Stickstoff sauerstofffrei gespült - eingespritzt. Auf einem Schreiber wird dann die Zunahme von O_2 in der Lösung mit der Zeit registriert. (Die Eichung des Schreibers erfolgt mit bei 25°C luftgesättigtem Wasser, in welchem die Sauerstoffkonzentration bei 25°C $2{,}58 \cdot 10^{-4}$M beträgt [7o].)

9.5 Auswertemethoden.

Der Schreiber des Oxygraphen wird so geeicht, dass, misst man die Sauerstoffkonzentration in luftgesättigtem Wasser, der Ausschlag des Schreibers gerade 25,8 Einheiten des graduierten Papiers beträgt. v_o in M min^{-1} kann man dann leicht aus der Anfangssteigung der Oxygraphkurve ermitteln (Fig.9.1), wobei die Tangente an das steilste Stück der Kurve gelegt wird, da der anfängliche schwächere Anstieg der Kurve auf die diffusionsbedingte Trägheit der Elektrode zurückzuführen ist.

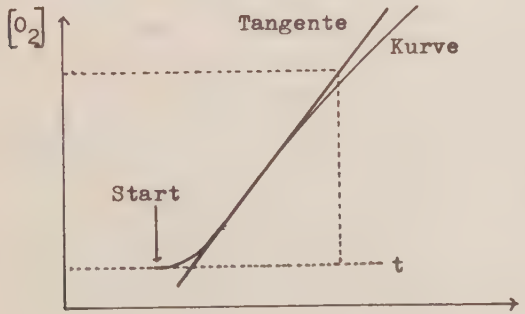


Fig. 9.1

Zur Ermittlung der Reaktionsordnungen in bezug auf die verschiedenen an der Reaktion beteiligten Partner wählten wir die doppeltlogarithmische Darstellungsweise, wo -log v_o auf der Y-Achse gegen -log c (c = Konzentration der jeweiligen Variablen) aufgetragen wird. Die Steigung der resultierenden Funktion gibt die Reaktionsordnung an.

Zur Ermittlung der kinetischen Parameter verwendeten wir sowohl die doppeltreziproke Darstellungsweise nach Lineweaver und Burk wie auch die einfachreziproke Methode nach Eadie und Hofstee. Auf die Grundlagen wurde in 3.1 genauer eingegangen. Sie sind im Buch von Mahler und Cordes [37] ausführlich besprochen.

10. ZUSAMMENFASSUNG.

Es wurde die Katalyse des H_2O_2-Zerfalls durch vierfach besetzte Cu^{II}-Komplexe untersucht und dabei gefunden, dass solche Komplexe, wenn sie vollständig ausgebildet sind (z.B. diejenigen makrozyklischer Liganden), den H_2O_2-Abbau nicht katalysieren. Der einzige vierfach koordinierte makrozyklische Cu^{II}-Komplex, der in der Literatur als aktiv beschrieben wurde, das Cu^{2+}-Phthalocyanintetrasulfonat [1, 9, 10], erwies sich ebenfalls als inaktiv, wenn er nach der Methode von Weber und Busch [17] hergestellt und gereinigt wurde.

In der Folge verglichen wir die katalytischen Aktivitäten der Phthalocyanintetrasulfonate von Fe^{III}, Co^{II}, Co^{III} und Ni^{II}. Praktisch keine Aktivität zeigte der Nickelkomplex. Dies überraschte angesichts der Befunde von Weber und Busch [11] nicht, nach denen NiPTS ein quadratisch planarer, zu weiterer Koordination nicht befähigter Komplex ist. Auch Co^{III}PTS erwies sich als sehr schwach aktiv, was möglicherweise auf eine geringe Elektronendichte am Co^{III}-Zentralatom zurückzuführen ist. Co^{II}PTS zeigt eine etwas höhere Aktivität, was uns erlaubte, die Kinetik der Reaktion zu untersuchen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt scheint eine irreversible Transformation eines Adduktes aus Co^{II}PTS und H_2O_2 zu sein. Die Möglichkeit, dass parallel auch ein Addukt aus Co^{II}PTS und OOH^- zu einem H_2O_2-Zerfall führt, bleibt auf Grund der bisherigen Messungen offen. Als relativ aktiv erwies sich der Fe^{III}PTS-Komplex. Wir untersuchten die Reaktionskinetik und konnten zweifelsfrei zwei verwandte Reaktionsmechanismen identifizieren. Einmal reagiert ein Addukt aus Fe^{III}PTS und H_2O_2 im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu einer neuen Partikel, welche - wie wir in Analogie zum Fe^{3+}-Ion-katalysierten H_2O_2-Zerfall [23] vermuten - aus einem Oxokomplex mit einer Gesamtladung von +3 besteht. Diese neue Partikel wird von einer zweiten Molekel H_2O_2 unter Bildung

von Fe^{III}PTS und O_2 reduziert. Beim zweiten Mechanismus reagiert der ternäre Komplex aus FePTS und OOH^- vermutlich auf analoge Weise weiter. Bei pH-Werten oberhalb 8 könnte ausserdem eine Reaktion wichtig werden, bei welcher vor dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein OOH^- und ein H_2O_2 am FePTS koordiniert werden.

Um etwas über den Einfluss der Ligandstruktur auf die katalytische Aktivität von Co^{III}-Komplexen zu erfahren, befassten wir uns sodann mit den katalytischen Eigenschaften einiger Co^{III}-Makrozyklen. Bei der Untersuchung der Kinetik der Katalyse durch die besonders aktiven Komplexe Co^{III}-Haematoporphyrin IX und Diaquocobinamid fanden wir, dass beim ersteren ein Addukt aus CoHP, OOH^- und H_2O_2 im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu CoHP, O_2, OH^- und H_2O zerfällt. Diaquocobinamid zeigt diese Reaktion vermutlich ebenfalls; ausserdem tritt bei pH >7 eine schnellere Reaktion auf, wobei im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Addukt aus Diaquocobinamid und zwei OOH^- zu Diaquocobinamid, zwei OH^- und O_2 zerfällt. Zwei weitere makrozyklische Co^{III}-Komplexe, nämlich Co^{III}-Cyclam-Diperchlorat und Co^{III}-HMCD-Diperchlorat (vgl. 1.2), erwiesen sich als sehr schwach aktiv.

Sodann untersuchten wir die Kinetik der katalytischen Reaktionen von Ni^{2+}-Bis(Aethylendiamin)-Diperchlorat und Ni^{2+}-2,2'-Bipyridyl-Diperchlorat. Ersteres ist im Vergleich zu anderen Ni^{II}-Komplexen [21] recht aktiv und befolgt vermutlich denselben Reaktionsweg wie CoHP. NiBipy bildet ein Addukt mit OOH^-, welches im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in eine neue Partikel umgewandelt wird, welche mit einem zweiten H_2O_2 weiterreagiert. Aufgrund der kinetischen Daten zogen wir die Möglichkeit des Auftretens eines binuclearen Hydrolyseprodukts $(NiBipy)_2(OH^-)_2$ in Betracht, dessen Existenz allerdings noch nicht als gesichert gelten kann. Bei den anschliessend untersuchten Ni^{II}-Imidazolylmethylamin- und Ni^{II}-Histamin-Systemen stellten wir fest, dass bei diesen

im Gegensatz zu den beiden vorgenannten Systemen das hydrolysierte Ni^{2+}-Ion der aktivste Katalysator ist.

Zum Schluss fassen wir in Tabelle lo.1 die Konstanten der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte, die Wechselzahlen und die Stabilitätskonstanten zusammen, welche aus den Michaeliskonstanten unter der Annahme (vgl. z.B. 7.2) berechnet wurden, dass diese gleich den Dissoziationskonstanten der Katalysator-Substrat-Addukte gesetzt werden können.

Tabelle 10.1

System bzw. Addukt[1]	$\log K^{ML}_{MLOOH}$	$\log K^{ML}_{MLH_2O_2}$	$\log K^{MLOOH}_{ML(OOH)_2}$	$\log K^{MLOOH}_{MLOOHH_2O_2}$	$k^{2)}$ min^{-1}	Wechselzahl
$FePTS \cdot H_2O_2$		1.98			4,5	9
$FePTS \cdot OOH^-$	6.61				17,o	34
$FePTS \cdot OOH^- \cdot H_2O_2$ (?)					34,7	69
$CoPTS \cdot H_2O_2$		2.97[3]			1,1	2,2
$CoHP \cdot OOH^- \cdot H_2O_2$	8.o2[4]			2.o5[4]	1o,o	2o
$Cob \cdot (OOH^-)_2$			4.8		1,5	3
$Ni(en)_2^{2+} \cdot OOH^- \cdot H_2O_2$				o.59	o,5	1
$Ni(Bipy)^{2+} \cdot OOH^-$	4.15				o,15	o,3

1) Die folgenden Systeme zeigten eine sehr geringe Aktivität und wurden deshalb nicht näher untersucht: NiPTS (s. Abschnitt 2.2), $Co^{III}PTS \cdot OH$ (s. Abschnitt 3.3), $CoHMCD^{3+}$ und $CoCyclam^{3+}$ (s. Abschnitt 6), Ni^{2+}-Imidazolylmethylamin und Ni^{2+}-Histamin (s. 7.3).

2) k = Konstante des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts

3) Dieser Wert wurde ohne Berücksichtigung der Dimerisationskonstante von $Co^{II}PTS$ ermittelt und ist deshalb nur als untere Grenze zu betrachten.

4) Diese Werte wurden ohne Berücksichtigung der vermuteten Assoziation des Komplexes bestimmt und sind deshalb ebenfalls als untere Grenze zu betrachten.

11. LITERATURVERZEICHNIS.

[1] H. Sigel & U. Müller, Helv. 49, 671, (1966)

[2] H. Erlenmeyer, U. Müller & H. Sigel, Helv. 49, 681, (1966)

[3] H. Sigel, Angew. 81, 161, (1969)

[4] A. H. Cook, J. Chem. Soc. 1938, 1761

[5] S. Z. Roginskii, A. A. Berlin, O. A. Golowina, E. S. Dokukina, M. M. Sakharov & L. G. Cherkashina, Kinetika i Kataliz 4, 431, (1963) - Chem. Abstr. 59, 5833 c, (1963)

[6] F.Egami, A. Yamamoto & S. Doi, Science (Japan) 21, 94, (1951) - Chem. Abstr. 45, 10272 d, (1951)

[7] K. Zeile, Z. physiol. Chem. 189, 127, (1930)

[8] L. Erdey, I. Buzas, Acta Chim. Hung. 6, 77, (1955), vgl. auch L. Erdey & I. Inczedy, ibid., 17, 93, (1958)

[9] N. Fukada, J. Chem. Soc. Jap. 75, 1141, (1954) - Chem. Abstr. 51, 12729 d, (1957), vgl. auch J. Chem. Soc. Jap. 75, 378, 380, 586, (1954) - Chem. Abstr. 51, 11153 i, 11154 b, c, (1957)

[10] S. Fallab & H. Erlenmeyer, Experientia 19, 374, (1963)

[11] J. Weber, D. H. Busch, Inorg. Chem. 4, 472, (1965)

[12] G. Melson, D. H. Busch, JACS 87, 1706, (1965)

[13] J. Karn, D. H. Busch, Nature 211, 160, (1966)

[14] D. H. Busch, J. C. Bailar, JACS, 78, 1137, (1956)

[15] D. Kutscher & E. Hoyer, Z. Chem. 3, 68, (1963)

[16] K. Bernauer & S. Fallab, Helv. 44, 1287, (1961)

[17] J. Weber, D. H. Busch, Inorg. Chem. 4, 469, (1965)

[18] H. Erlenmeyer, P. Waldmeier & H. Sigel, Helv. 51, 1795, (1968)

[19] E. B. Fleischer, S. Jacobs & L. Mesticchelli, JACS 90, 2527, (1968)

[20] G. C. Hayward, H. A. O. Hill, J. M. Pratt, N. J. Vanston, R. J. P. Williams, J. Chem. Soc. 1965, 6485

[21] R. Zell & H. Sigel, Helv. 49, 870, (1966)

[22] H. Erlenmeyer, H. Sigel, H. Ch. Curtius & P. Anders, Experientia 49, 19, (1966)
[23] M. L. Kremer, Trans. Farad. Soc. 58, 7o2, (1962)
[24] M. L. Kremer, Nature 2o5, 884, (1965)
[25] M. L. Kremer, Trans. Farad. Soc. 61, 1453, (1965)
[26] M. L. Kremer, Trans. Farad. Soc. 63, 12o8, (1967)
[27] R. Gatt & M. L. Kremer, Trans. Farad. Soc. 64, 721, (1968)
[28] R. Janargin & J. H. Wang, JACS 8o, 786, (1958)
[29] K. Bernauer, Diss. 1963, Basel
[3o] S. Fallab, Chimia 15, 576, (1961)
[31] H. A. Goodwin & F. Lions, JACS 82, 5o13, (196o)
[32] D. D. Perrin, I. G. Sayce & V. S. Sharma, J. Chem. Soc. A 1967, 1755
[33] N. Fukada, Nippon Kagaku Zasshi 79, 396, (1958) - Chem. Abstr. 54, 4612 b
[34] N. Fukada, Nippon Kagaku Zasshi 79, 98o, (1958) - Chem. Abstr. 54, 4612 b
[35] N. Fukada, Nippon Kagaku Zasshi 76, 1378, (1955) - Chem. Abstr. 51, 17945 f
[36] P. George, Biochem. J. 43, 287, (1948)
[37] H. Mahler & E. Cordes, Biological Chemistry, Harper & Row New York 1966
[38] V. A. Kargin, Z. Anorg. Allg. Chem. 183, 77, (1929)
[39] J. H. Wang, JACS 77, 4715, (1955)
[4o] H. Aebi, Einführung in die praktische Biochemie, S. Karger Basel
[41] J. Schubert, V. S. Sharma, E. R. White & L. S. Bergelson JACS 9o, 4476, (1968)
[42] R. Griesser, B. Prijs & H. Sigel, Publikation in Vorbereitung
[43] S. Glasstone, A Textbook of Physical Chemistry, Macmillan London 1948
[44] Euler & Josephson, Annalen 456, 111, (1927)

[45] W. C. Randall & R. A. Alberty, Biochemistry 6, 152o (1967)
[46] P. A. Loach & M. Calvin, Biochemistry 2, 361, (1963)
[47] J. F. Taylor, J. Biol. Chem. 135, 569, (194o)
[48] R. Lemberg & J. W. Legge, Haematin Compounds & Bile Pigments, Interscience New York 1949
[49] Küster, Thiel, Fischbeck, Logarithmische Rechentafeln, De Gruyter, Berlin
[5o] G. N. Wilkinson, Biochem. J. 8o, 324, (1961)
[51] Handbook of Chemistry and Physics, the Chemical Rubber Comp., 39 th. Ed.
[52] N. Sadasivan, J. F. Endicott, JACS 88, 5468, (1966)
[53] B. Bosnich, C. K. Poon & M. L. Tobe, Inorg. Chem. 4, 1102, (1965)
[54] A. Portmann, Diss. 1967, Basel
[55] Th. Kaden, Proceedings of the IX. I.C.C.C. 196, Verlag Helv. Chim. Acta, Basel, 1966
[56] R. B. Martin, M. Chamberlin, J. T. Edsall, JACS 82, 495, (196o)
[57] C. J. Ballhausen, A. D. Liehr, JACS 81, 538, (1959)
[58] R. A. Griesser, priv. Mitteilung
[59] G. Anderegg, Helv. 46, 2397, (1963)
[6o] D. D. Perrin, V. S. Sharma, J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 1271, (1966)
[61] F. Holmes & F. Jones, J. Chem. Soc. 1960, 2398
[62] Anbar, JACS 83, 2031, (1961)
[63] H. Sigel, C. Flierl & R. Griesser, JACS 91, 1061, (1969)
[64] J. E. Falk, Porphyrins & Metalloporphyrins, Elsevier N. Y. 1964
[65] F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Interscience N. Y. 1962
[66] Org. Synth. 28, 11
[67] H. Stetter & K. H. Mayer, Chem. Ber. 94, 1410, (1961)

[68] R. J. McConnel, B. G. Overell, V. Petrov, B. Sturgeon, J. Pharm. Pharmacol. 5, 179, (1953)

[69] A. Vogel, Practical Organic Chemistry, S. 721, Longmans, London 1964

[7o] Taschenbuch für Chemiker, D'Ans-Lax, Springer Berlin 1949.

12. CURRICULUM VITAE.

Am 1. August 1943 wurde ich, Peter Conrad Waldmeier, als Sohn des Max Arthur Waldmeier, Kaufmann, und seiner Ehefrau, Martha Elise, geborene Vosseler, in Biel geboren. Nach vier Jahren Primarschule und zwei Jahren Sekundarschule in Nidau trat ich 1956 ins Gymnasium Biel ein, wo ich im Herbst 1962 die Eidgenössische Maturitätsprüfung vom Typus C ablegte.

Im Wintersemester 1962 begann ich das Chemiestudium an der Universität Basel. Im Herbst 1964 bestand ich das 1. Vordiplom mit den Fächern Mathematik, organischer und anorganischer Chemie, und im Herbst 1965 das 2. Vordiplom mit den Fächern Experimentalphysik und Astronomie. Nach dem Diplom im Frühling 1967 begann ich mit dieser Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer; nach dessen Ableben setzte ich sie unter der Leitung von Herrn PD Dr. H. Sigel fort.

Im Sommer 1967 verheiratete ich mich mit Fräulein Dorette Merz. Seit Herbst 1967 habe ich die Stelle eines Unterrichtsassistenten im Praktikum für Chemiker inne.

Herrn PD Dr. H. Sigel möchte ich für seine wertvolle Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit aufrichtig danken. Auch den Herren Dres. B. Prijs und R. Griesser danke ich für ihre Unterstützung und ihre wertvollen Ratschläge.

Den Herren Professoren und Dozenten W. Becker, M. Brenner, P. Buchner, H. Erlenmeyer, S. Fallab, C. Grob, P. Hemmerich, P. Huber, E. Miescher, B. Prijs, P. Schiess, H. Seiler, H. Sigel, Ch. Tamm und M. Thürkauf, deren Vorlesungen und Praktika ich im Laufe meiner Studien besuchte, sage ich an dieser Stelle meinen Dank.